

PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG

DER VALENZSCHALE

NIEDERMOLEKULARER KOHLENWASSERSTOFFE

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Gerhard Bieri

aus Riehen und Trachselwald

1974

Basel, 1977

VBC Druckerei

PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG

DER VALENZSCHALE

NIEDERMOLEKULARER KOHLENWASSERSTOFFE

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Gerhard Bieri

aus Riehen und Trachselwald

Basel, 1977

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät auf Antrag der Herren

Prof. Dr. Edgar Heilbronner und
PD Dr. Martin Jungen

Basel, 17. Dezember 1974

Dekan

Separata aus : Helv.Chim.Acta 56 (3) 1028 (1973)
 Helv.Chim.Acta 57 (5) 1265 (1974)



Meinen Eltern

INHALTSVERZEICHNIS

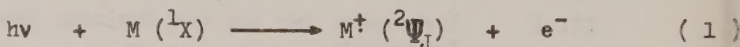
O.	EINLEITUNG			
I.	BERECHNUNG VON IONISIERUNGSENERGIEN			
I.1.	Ansätze zur Berechnung von Ionisierungsenergien			
I.2.	Koopmans' Theorem			
II.	AEQUIVALENTE UND LOKALISIERTE ORBITALE			
II.1.	Definitionen			
II.2.	Eigenschaften von lokalisierten Orbitalen			
II.3.	Uebertragbarkeit von EO-Parametern in der PE-Spektroskopie			
II.4.	Aus Symmetriegründen festgelegte Parameter			
II.5.	Das Optimisierungsverfahren			
III.	SCHLUSSFOLGERUNGEN			
III.1.	Diskussion der Spektren			
III.2.	Diskussion der aus den Spektren gewonnenen Parametern			
III.3.	Vergleiche mit anderen Modellen auf Basis äquivalenter Orbitale			
III.4.	Hinweise auf Anhang I und II			
IV.	ZUSAMMENFASSUNG			
V.	LITERATURVERZEICHNIS			
VI.	TABELLEN			
VII.	FIGUREN			
VIII.	ANHANG			
	Separata aus			
	Helvetica Chimica Acta	<u>56</u>	(3)	1028 (1973)
	Helvetica Chimica Acta	<u>57</u>	(5)	1265 (1974)

0. EINLEITUNG

(UV)-Photoelektronenspektren organischer Verbindungen lassen sich grundsätzlich in drei Bereiche unterteilen :

1. oberer Bereich (Ionisierungsenergien ca. 6 - 12 eV)
2. mittlerer Bereich (Ionisierungsenergien ca. 10 - 18 eV)
3. unterer Bereich (Ionisierungsenergien ca. 16 - 30 eV)

Bisher erschienene Arbeiten mit Beiträgen zur Interpretation von Photoelektronenspektren [1] haben sich nahezu ausschliesslich auf den ersten Bereich beschränkt. In diesem sind die Banden in der Regel gut aufgelöst, was normalerweise eine eindeutige Zuordnung ermöglicht. Im Rahmen von Einelektronenmodellen werden diese Banden mit (Molekül-) Orbitalen assoziiert, deren Symmetrieverhalten mit den bei der Photoionisation



erzeugten Dublettzuständen $^2\Psi_J$ des Radikalkations identisch sind. Zu ihrer Identifikation können die im Radikalkation auftretenden Schwingungsfrequenzen oder zumindest ihre "Franck-Condon"-Enveloppen herbeigezogen werden. Auch wenn in letzter Zeit Zweifel an der Nützlichkeit und Anwendbarkeit der Photoelektronenspektroskopie in der organischen Chemie [2] laut geworden sind, so darf doch nicht übersehen werden, dass einige wertvolle Arbeiten entscheidend mitgeholfen haben, die Elektronenstruktur organischer Moleküle besser zu verstehen.

Der mittlere Bereich besteht, ausser bei kleinen Molekülen, aus einem System von mehreren, praktisch unauflösbaren Banden. Mit einigen Ausnahmen wie z.B. charakteristischer Fluor- (bei ca. 17 eV) und Chlor- (bei ca. 13 eV)

" lone-pair "-Elektronen, sind diejenigen Photoelektronen dafür verantwortlich, welche bei der Ionisierung des Moleküls ein " σ "-Orbital verlassen haben.

Der untere Bereich ist bislang nur der Röntgenstrahlen-Photoelektronenspektroskopie (ESCA) [3] vorbehalten gewesen. Bedingt durch das niedere Auflösungsvermögen dieser Methode sind die daraus resultierenden Ionisierungsenergien, verglichen mit den aus He(I)-Experimenten gewonnenen Daten mit grösserer Unsicherheit behaftet. Erst mit dem Erscheinen der He(II)-Lampen (Energie : 40.81 eV) ist es möglich geworden, die Ionisierungsenergien jenseits des He(I)-Bereiches mit vergleichbarer Zuverlässigkeit zu bestimmen.

Die Banden sind in diesem Bereich wieder aufgelöst. Zu ihrer Deutung genügt es, ein einfaches Hückel-MO-Modell mit 2s-AO's als Basisorbitale [4] heranzuziehen. Verglichen mit den Banden in den beiden oberen Bereichen, ist ihre Intensität viel schwächer. In vielen Fällen sind die Banden mit den höchsten Ionisierungsenergien innerhalb der Valenzschale mit den bisherigen Aufnahmetechniken gar nicht eruierbar. Ein Grund dafür ist, dass die damit assoziierten tiefliegenden Orbitale aus fast reinen 2s-AO's des Grundgerüsts aufgebaut sind, die einen viel kleineren Ionisierungsquerschnitt für Photonen mit 40.8 eV Energie aufweisen als die aus mehrheitlich 2p-AO's aufgebauten " σ "-Orbitale des mittleren Bereichs.

Jedoch treten in diesem Bereich einige zusätzliche Schwierigkeiten sowohl theoretischer als auch aufnahme-technischer Natur auf. Es sind Uebergänge beobachtbar [5], welche nicht mehr als Energiedifferenz zweier Zustände gedeutet werden können, wenn die Beschreibung der Zustände auf einer einzigen Slaterdeterminante beruhen soll.

He(II)-Strahlung wird immer von He(I)-Strahlung begleitet. Dies hat zur Folge, dass Photoelektronen aus dem He(II)-Experiment von einer gewissen Schwelle I_S an dieselbe kinetische Energie wie die aus dem He(I)-Experiment herrührenden Photoelektronen aufweisen. Das He(II)-Spektrum wird somit von diesem Schwellenwert I_S an durch das He(I)-Spektrum überlagert. Für die Ermittlung des Schwellenwertes ist die He(I)-Sekundärstrahlung massgebend. Der energetische Grenzwert dieser Strahlung entspricht gerade dem Ionisationspotential des Heliums. Somit beträgt der Schwellenwert $I_S(M)$ für eine Verbindung M mit dem ersten Ionisationspotential $I_{v,1}(M)$:

$$I_S(M) = h\nu_1 - h\nu_2 + I_{v,1}(M)$$

(2)

$$[\text{in eV}] \quad I_S(M) = 16.23 + I_{v,1}(M)$$

Mit Hilfe von Filtern kann He(I)-Strahlung unterdrückt werden. Damit ist die Möglichkeit geboten, Ionisierungsenergien, welche über dem oben genannten Schwellenwert I_S liegen, zu bestimmen. Ausserdem fällt das starke, störende Signal bei 24.58 eV, herrührend von der Ionisierung des Heliums, weg. Leider ist die Filtertechnik sehr aufwendig. Die vorliegende Untersuchung stützt sich auf Ergebnisse, welche ohne Filtertechnik erhalten worden sind.

In der vorliegenden Arbeit soll anhand einiger einfacher Kohlenwasserstoffe untersucht werden, inwieweit ein einfaches Modell auf Hückel-Basis gefunden werden kann, das nicht nur die Symmetrie des bei der Ionisation entstehenden Dublettzustandes $^2\Psi_J$, sondern auch sämtliche Ionisationspotentiale der Valenzschale mit befriedigender Genauigkeit vorausszusagen imstande ist.

I. BERECHNUNG VON IONISIERUNGSENERGIEN

I.1. Ansätze zur Berechnung von Ionisierungsenergien

Im Rahmen der Hartree-Fock-Näherung wird die Ionisierungsenergie $I_{v,J}^{HF}$ eines Moleküls

$$I_{v,J}^{HF} = E^{HF} ({}^2\Psi_J) - E^{HF} ({}^1X) = \Delta E_J^{HF} \quad (3)$$

als Differenz der Gesamtenergie des Dublettzustandes ${}^2\Psi_J$ des Radikalkations und der Gesamtenergie des Grundzustandes des neutralen Moleküls berechnet. Diese unterscheidet sich von der experimentellen Ionisierungsenergie $I_{v,J}^{exp}$ um einen Betrag ΔE^{korr} , welcher von der Nichtberücksichtigung von Korrelationsenergien in den beiden Zuständen herrührt. Relativistische Beiträge fallen nicht ins Gewicht, da nach dem Virialtheorem

$$E = -T = \frac{1}{2} V \quad (4)$$

die Geschwindigkeit von Elektronen in den Valenzschalen verglichen mit der Lichtgeschwindigkeit sehr klein ist. Unter der Annahme, dass sämtliche Orbitale Ψ_K bei der Ionisation unverändert bleiben, vereinfacht sich die Berechnung des vertikalen Ionisationspotentials. Nach dem Theorem von Koopmans [6] ist die Ionisierungsenergie gleich der negativen Hartree-Fock (SCF) Orbitalenergie.

$$I_{v,J}^{HF} = -\epsilon_J^{SCF} \quad (5)$$

Dieses Theorem und dessen Anwendbarkeit soll im nächsten Abschnitt noch genauer untersucht werden.

Eine andere Methode zur Berechnung von Ionisierungsenergien ist die von Slater [7] und Johnson [8] entwickelte X_{α} - Methode. Obwohl dieses Verfahren in vielen Fällen einer Roothaan-SCF-MO-Rechnung ebenbürtig, in einzelnen Fällen was das Resultat anbetrifft sogar überlegen ist [9] [10] , soll darauf nicht weiter eingegangen werden.

I.2. Koopmans' Theorem

Zur Deutung von Photoelektronenspektren wird in der Regel Gebrauch von Koopmans' Theorem (K.T.) gemacht. Wird dessen " Gültigkeit " vorausgesetzt, so stützt man sich physikalisch gesehen auf die Erfahrung, dass die Differenz der Korrelationsenergien in Grund- und ionisiertem Zustand ungefähr entgegengesetzt gleich der Reorganisationsenergie bei der Ionisierung ist. Die Anwendbarkeit dieses Theorems wird also erst dadurch ermöglicht, dass zwei nichtberücksichtigte Effekte zumindest bei grösseren Molekülen sich gegenseitig mehr oder weniger aufheben. Diesem Umstand sowie der einfachen Handhabung wegen, wird es dementsprechend häufig angewendet. Auch die vorliegende Untersuchung stützt sich voll und ganz auf dieses Theorem.

Darstellungen, wo nach nicht-empirischen Verfahren berechnete Orbitalenergien mit experimentell bestimmten Ionisierungsenergien verglichen werden [11] , rechtfertigen die Anwendbarkeit des Theorems. Die absolute Forderung - Die (experimentelle) Ionisierungsenergie ist entgegengesetzt gleich der Orbitalenergie - trifft nicht zu. Allerdings besteht eine lineare Korrelation zwischen

Ionisierungsenergie und Orbitalenergie. Von einem Versagen des Theorems ist dann die Rede, wenn eine experimentell bestimmte Ionisierungsenergie signifikant von einer Regressionsgeraden abweicht. Andererseits wird auch über ein Versagen des Theorems berichtet, wenn die Sequenz der Symmetrie der Orbitale nicht mit derjenigen der beobachteten ionischen Zustände übereinstimmt.

Liegt der Berechnung ein semiempirisches oder gar vollempirisches Verfahren zu Grunde, so steckt ein grosser Teil der Forderung von "Vorausberechenbarkeit der Ionisierungsenergien und korrekte Symmetriesequenz" bereits in der Parametrisierung. Die "Gültigkeit" des Theorems vorauszusetzen, erübrigt sich also. Hingegen ist es zulässig, von einem Versagen des Theorems für ein bestimmtes Modell zu sprechen, wenn die eine oder andere Forderung gegebenenfalls nicht erfüllt wird.

Nachstehendes Modell ist speziell so parametrisiert, dass die Abweichungen von der Forderung "Ionisierungsenergie $I_{v,j}^{\text{exp}}$ ist entgegengesetzt gleich der Orbitalenergie ϵ_j " minimal sind. Dabei wird von der Voraussetzung ausgegangen, dass die Symmetriesequenz der Zustände in den Radikal-Kationen bekannt ist.

II. AEQUIVALENTE UND LOKALISIERTE ORBITALE

II.1. Definitionen

Aequivalente Orbitale (η) zeichnen sich dadurch aus, dass sie durch eine Symmetrieeoperation ineinander übergeführt werden können. Insbesondere sind ihre Basisenergien $\alpha(\eta_i)$

$$\alpha(\eta_i) = \langle \eta_i | \mathcal{H} | \eta_i \rangle \quad (6)$$

alle gleich. Aequivalente Orbitale (EO's) sind reduzible Darstellungen von Molekülorbitalen (MO's). Ein vollständiger Satz von reduzierbaren Darstellungen unterscheidet sich von den kanonischen MO's (CMO's) als irreduzierbaren Darstellungen nur durch eine unitäre Transformation. Wenn nur reelle Orbitale in Betracht kommen, genügt für die Überführung eine Orthogonaltransformation.

Systematisch sind sie erstmals von Lennard-Jones und Hall [12] untersucht worden. Obwohl ihr Versuch, ein zur Berechnung der ersten Ionisationspotentiale von linearen Alkanen geeignetes Modell zu schaffen, numerisch erfolgreich gewesen ist, blieb die Frage nach der Symmetrie des ionischen Grundzustandes ungeklärt. Dennoch war ihr Vorgehen wegweisend. Ihre Idee ist jedoch erst durchführbar geworden, seitdem mehr experimentelle Werte zur Verfügung stehen, insbesondere die der höheren Ionisierungsenergien in einem Molekül.

Eine weitere Gruppe von reduzierbaren Darstellungen von MO's bilden die sogenannten lokalisierten Orbitale (LMO's). Ein für die Lokalisierung geeignetes Kriterium bestimmt die Unitär-, resp. Orthogonaltransformation, mit welcher die LMO's (λ_i) aus den CMO's (φ_i) erhalten werden. Eine der am häufigsten verwendeten Methode geht auf Edmiston und Ruedenberg [13] zurück. Das Verfahren basiert auf der Bedingung, dass die Summe der Coulombintegrale J_{ii} für die LMO's einem Maximum entsprechen muss.

$$\sum J_{ii} = \sum \langle \lambda_i(\mu) \lambda_i(\nu) | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \lambda_i(\mu) \lambda_i(\nu) \rangle = \text{Max.} \quad (7)$$

Die Anwendbarkeit ist auf Mehrelektronenmodelle beschränkt. (Andere Lokalisierungsverfahren - siehe [14a].) Damit ist es möglich geworden, den irreduzierbaren Darstellungen der kanonischen SCF-Molekülorbitalen adäquate reduzierbare Darstellungen für sämtliche Arten von Molekülen zu erhalten. Da die Darstellung der lokalisierten Orbitale grob betrachtet mit der klassischen Valenzstrichschreibweise verglichen werden kann, bietet sie dem Chemiker ein gutes Instrument, welches die Einsicht in den Formalismus der SCF-MO-Methoden zu erleichtern hilft. Im nächsten Abschnitt sollen die Eigenschaften dieser lokalisierten Orbitale untersucht werden, wenn als Rechenmethode ein semiempirisches Verfahren und für die Lokalisierung das Edmiston-Ruedenberg Kriterium benutzt wird.

II.2. Eigenschaften von lokalisierten Orbitalen

Die Eigenschaften der lokalisierten Orbitale λ_i sowie ihrer zugehörigen Fock-Matrix F_{λ} sollen kurz charakterisiert werden. Für eine vollständige Zusammenfassung wird auf eine demnächst erscheinende Arbeit [14b] verwiesen.

- Die LMO's sind in der Regel zu ca. 99 % auf zwei Zentren lokalisiert mit nur kleinen, aber nicht verschwindenden Koeffizienten der Basis-Atomorbitale an den andern Zentren. Sie werden daher häufig mit Bindungsorbitalen identifiziert. Eine Ausnahme davon bilden die lokalisierten π -Orbitale von Acenen, welche nicht selten über mehr als zwei Zentren verteilt sind. Acene sind daher auch nicht in die vorliegende Untersuchung einbezogen worden.
- Die lokalisierten Orbitale für Kohlenwasserstoffverbindungen können grob in fünf verschiedene Typen eingeteilt werden :

$\lambda_1(CC)$	σ - Bindungsorbital für eine C-C Einfachbindung
$\lambda_2(CH)$	σ - Bindungsorbital für eine C-H Bindung
$\lambda_3(CC_k)$	σ - Bindungsorbital für eine C-C Mehrfachbindung
$\lambda_4(CH_i)$	σ - Bindungsorbital für eine an einer C-C Mehrfachbindung gebundenen C-H Bindung
$\lambda_5(\pi)$	π - Bindungsorbital für eine C-C Mehrfachbindung

- Die Matrix F_{λ} für ein semiempirisches Verfahren bei Selbstkonsistenz entspricht formal einer einfachen Hückel - Matrix. Die von Brailsford und Ford [15] eingeführte Terminologie zur Beschreibung von Matrixelementen wird durch eine für grössere Systeme zweckmässigere ersetzt. Dabei werden analog dem Hückelmodell die Diagonalelemente mit $\alpha(X)$ bezeichnet, wobei X ein näher spezifiziertes lokalisiertes oder äquivalentes Basisorbital (z.B. CH-Orbital) sein soll. Alle Ausserdiagonalelemente werden mit $\beta(X,Y)-, \gamma(X,Y)-, \delta(X,Y)-, \dots$ bezeichnet, je nachdem ob die beiden Basisorbitale X und Y unmittelbar benachbart, durch ein weiteres -, zwei weitere -, ... Basisorbitale voneinander getrennt sind. Die in den Tabellen 4 angegebenen Werte beziehen sich alle auf ein SPINDO - Modell [16]. Dieses unterscheidet sich bezogen auf uns interessierende Eigenschaften nur unwesentlich von andern semiempirischen Verfahren.
- Die Basisenergien von lokalisierten, aber nicht äquivalenten Orbitalen desselben Typs unterscheiden sich nur geringfügig. Selbst innerhalb einer homologen Reihe bleiben die Basisenergien für Orbitale desselben Typs praktisch unverändert. Die Unterschiede können als induktive Effekte gedeutet werden.
- Alle Wechselwirkungsterme F_{ij} zwischen je zwei Basisorbitalen X_i und Y_j

$$F_{ij} = \langle X_i | \mathcal{F} | Y_j \rangle \quad (8)$$

mit derselben Konstitution sind praktisch identisch. In erster Näherung sind sie es selbst dann, wenn ein Basisorbital Y_j durch ein anderes von vergleichbarer Basisenergie (Z_j) ersetzt wird. Konkret bedeutet dies,

dass z.B. zwei Orbitale in trans-Stellung ungefähr denselben Wechselwirkungsterm haben, unabhängig davon, ob es sich um CC- oder CH- Bindungorbitale handelt. Selbst ob sich die trans-Stellung auf eine CC-Einfach- oder CC-Doppelbindung bezieht, spielt keine grosse Rolle. Eine systematische Untersuchung der Wechselwirkungsterme des Abstandes der beiden lokalisierten Orbitale und ihrer relativen Anordnung (Konformation) ist zur Zeit noch im Gang. Ergebnisse werden in einer demnächst erscheinenden Arbeit [14^b] veröffentlicht.

- $\delta(X,Y)$ und $\epsilon(X,Y)$ Terme sind in vielen Fällen vernachlässigbar klein.

Die weitgehende Uebertragbarkeit der Fock-Matrixelemente der lokalisierten Orbitale gestattet es, für grössere Systeme eine " Quasi-Fock-Matrix " aufzustellen. Durch Diagonalisieren dieser Matrix gelangt man zu Eigenwerten und Eigenvektoren, welche nicht stark von denen abweichen, welche man erhält, wenn das SCF-Verfahren auf das grössere System selbst angewendet worden wäre. (SCF - Simulation) [14c]

II.3. Uebertragbarkeit von EO - Parametern in der PE -

Spektroskopie

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Frage, ob die Anwendung der aufgestellten Regeln über die nach dem Ruedenberg-Verfahren gewonnenen lokalisierten Orbitale einerseits und der Gebrauch von Koopmans' Theorem andererseits zur Deutung von Photoelektronenspektren in

Einklang stehen. Zur Abklärung dieser Fragen ziehen wir die Spektren der linearen Polyene sowie verschiedene Modellbetrachtungen zu Rate. Einschränkend sei bemerkt, dass wir uns vorerst nur für das π -System interessieren. Als weitere Vereinfachung soll angenommen werden, dass die mittlere Orbitalenergie eine gute Näherung für die Basisenergie α_{π} eines Zweizentren-Basisorbitals ist.

Exakt ist sie dann, wenn alle Basisorbitale symmetrieäquivalent sind. Im Falle linearer Polyene trifft dies für Äthylen und Butadien zu. Im HMO-Modell wird normalerweise das Molekülorbital Ψ durch einen LCAO-Ansatz beschrieben,

$$\Psi = \sum_{\mu=1}^{2N} c_{\mu} \phi_{\mu} \quad (9)$$

wobei N die Anzahl der in einem Polyen auftretenden Doppelbindungen bedeutet. Zur selben Darstellung gelangt man, wenn anstelle der AO-Basis die bindenden und antibindenden Zweizentren π -Orbitale, welche mit der Doppelbindung j assoziiert sind, als neue Basis gewählt werden. In der ZDO-Näherung sind diese durch Gleichung (10) definiert.

$$\begin{aligned} \pi_j &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{\mu} + \phi_{\nu}) \\ \pi_j^* &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{\mu} - \phi_{\nu}) \end{aligned} \quad (10)$$

$$\alpha_{\pi_j} = \langle \pi_j | \mathcal{H} | \pi_j \rangle \quad (11)$$

Das Molekülorbital Ψ wird in diesem Fall durch

$$\Psi = \sum_{j=1}^N (b_j \pi_j + a_j \pi_j^*) \quad (12)$$

dargestellt, d.h. als Linearkombination von Bindungs- und Antibindungsorbitalen. Vernachlässigt man eine Beteiligung von antibindenden Orbitalen, anders gesagt werden alle a_j im Ausdruck (12) gleich Null gesetzt, so gelangt man zu einem einfachen, leicht parametrisierbaren LCB0 - (Linear Combination of Bonding Orbitals) Modell.

$$\Psi = \sum_{j=1}^N b_j \pi_j \quad (13)$$

Eine Konsequenz des Einbezugs von antibindenden Orbitalen ist die Stabilisierung der mittleren Orbitalenergie der besetzten MO's und die entsprechende Destabilisierung der mittleren Orbitalenergie der unbesetzten MO's um denselben Betrag. Die Stabilisierung pro auftretende Doppelbindung ist gleich der Differenz zwischen der mittleren Orbitalenergie der besetzten MO's und der Basisenergie des bindenden Äthylen- π -Orbitals [17a] . Für Butadien beträgt die Stabilisierung der mittleren Orbitalenergie 0.118β und für Hexatrien 0.165β . Dies entspricht einem Betrag von 0.32 eV resp. 0.45 eV , wenn für β der Wert -2.70 eV , wie er aus einer Regressionsanalyse von beobachteten Ionisierungsenergien und HMO-Orbitalenergien bestimmt wurde [17b] , eingesetzt wird. Nun weiss man aber, dass der Hückel-LCAO-Ansatz die Elektronendelokalisierung stark überbewertet, was andererseits gleichbedeutend mit einer zu grossen Beteiligung der antibindenden Basisorbitale für die Beschreibung der Molekül-

orbitale ist. Semiempirische Modelle wie MINDO/2 [18] und SPINDO fordern ebenfalls eine Stabilisierung. Für MINDO/2 beträgt sie .11 eV für das Butadien und .14 eV für das trans-1,3,5-Hexatrien, sowie .125 eV für das cis-Isomere. SPINDO sagt eine viel kleinere Stabilisierung voraus, nämlich nur .02 eV für Butadien, .04 eV für trans- und .03 eV für cis-Hexatrien.

Macht man Gebrauch von Koopmans' Theorem, d.h. nimmt man an, dass die Ionisierungsenergie gleich dem negativen Wert der Orbitalenergie sei, so würden alle Methoden für die mittlere Ionisierungsenergie der π -Zustände eine Zunahme voraussagen. Das Gegenteil ist zutreffend. Die mittlere Ionisierungsenergie der π -Zustände des Butadiens wird verglichen mit dem Äthylen um .27 eV und für das Hexatrien um .36 eV erniedrigt, wobei kein Unterschied zwischen cis- und trans-Isomeren feststellbar ist. Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass der Uebertragbarkeit von EO-Parametern unter gleichzeitiger Anwendung von Koopmans' Theorem Grenzen gesetzt sind.

II.4. Aus Symmetriegründen festgelegte Parameter

Nach dem Satz von der Erhaltung der Spur gilt generell, dass die Summe der Orbitalenergien der CMO's [Spur ($\mathbb{F}_\varphi$) = $\sum_j \epsilon_j$] identisch sein muss mit der Summe der Basisenergien eines Satzes von äquivalenten resp. lokalisierten Orbitalen [Spur ($\mathbb{F}_\eta$) = Spur ($\mathbb{F}_\lambda$) = $\sum_X^K n_X \alpha_X$]
 α_X : Selbstenergie eines EO- oder LMO-Basisorbitals X, n_X : Anzahl symmetrieäquivalenter Basisorbitale, K: Zahl nicht äquivalenter Basisorbitale

$$\sum_j \epsilon_j = \sum_X^K n_X \alpha_X$$

Lässt sich die Fock-Matrix aus einem einzigen Satz von äquivalenten resp. lokalisierten Orbitalen aufbauen, d.h. ist K im Ausdruck (14) = 1 , so sind die zugehörigen irreduziblen Darstellungen durch die Symmetrie festgelegt. Andererseits sind aus den Orbitalenergien sofort die Basisenergien und deren Kreuzterme berechenbar, wenn man weiss, dass diese Orbitale aus eben einem solchen System von EO's resp. LMO's aufgebaut sind. Unter Anwendung von Koopmans' Theorem lassen sich also gewisse Parameter direkt aus dem Photoelektronenspektrum bestimmen.

Für äquivalente und gleichzeitig lokalisierte σ -Orbitale ist die Anwendbarkeit dieser Methode auf das PE-Spektrum des Methans beschränkt. Der Anwendungsbereich lässt sich erweitern, wenn EO's aus orthonormierten Linearkombinationen von LMO's gebildet werden. Damit kann für gewisse hochsymmetrische Verbindungen die Fock-Matrix so faktorisiert werden, dass obengenannte Restriktion ($K = 1$) wenigstens für eine Untermatrix erfüllt ist. Speziell hierfür geeignet sind die symmetrieadaptierten lokalisierten MO's ζ_i (SALMO's). Die bezüglich der Molekülebene antisymmetrische Linearkombination zweier lokalisierter Methylen-(CH)-Orbitale wird in der Folge kurz " Pseudo- π -Orbital " genannt. Bezogen auf die in Figur 1 angegebene Orbitalnumerierung können zum Beispiel für Cyclopropan (6) und Methylacetylen (24) in der ZDO-Näherung folgende " Pseudo- π -Orbitale " definiert werden :

$$\begin{array}{ll}
 \text{(6)} & \begin{array}{l} \zeta_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\lambda_1(\text{CH}) - \lambda_5(\text{CH})) \\ \zeta_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\lambda_2(\text{CH}) - \lambda_4(\text{CH})) \\ \zeta_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\lambda_6(\text{CH}) - \lambda_3(\text{CH})) \end{array} \quad (15)
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll}
 \text{(24)} & \begin{array}{l} \zeta_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\lambda_5(\text{CH}) - \lambda_6(\text{CH})) \\ \zeta_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\lambda_4(\text{CH}) - \lambda_5(\text{CH}) - \lambda_6(\text{CH})) \end{array}
 \end{array}$$

Die experimentellen vertikalen Ionisationspotentiale der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Methan

Das Mittel der vier beobachteten Ionisierungsenergien ist 16.50 eV . Die Aufspaltung der beiden Zustände 2T_d und $^2A_{1g}$ beträgt 8.60 eV . Daraus folgt - die Anwendbarkeit von Koopmans' Theorem wird in der Folge immer stillschweigend vorausgesetzt - für die Basisenergie eines lokalisierten CH-Orbitals -16.50 eV und für den Wechselwirkungsterm $\beta(CH/CH)$ zweier CH-Orbitale -2.15 eV . Dazu muss allerdings bemerkt werden, dass diese Werte nicht besonders zuverlässig sind, weil

1. der 2T_d Zustand infolge des Jahn-Teller - Effektes in drei Komponenten aufgespalten ist, wobei das Mittel der drei vertikalen Ionisationspotentiale nicht dem Zentrum des 2T_d Zustandes entsprechen muss.
2. die Banden ausserdem sehr breit sind und
3. Koopmans' Theorem bei kleinen Molekülen weit schlechter erfüllt ist als bei grösseren.

Aethan

Bis auf die Sequenz der beiden obersten Orbitale ($3 a_{1g}$ und $1 e_g$) ist die Reihenfolge der Orbitale in Aethan eindeutig festgelegt. Semiempirische Verfahren wie

MINDO/2 [18] und SPINDO sowie einige " ab initio " - Rechnungen sagen 2E_g für den Grundzustand des Radikalkations voraus [19] [20] . Pople hat anhand einer " ab initio " UHF Rechnung gezeigt [20] , dass die Sequenz der Zustände sich ändert, wenn die Elektronenreorganisation mitberücksichtigt wird. In Frage käme demnach für das Zentrum des 2E_g Zustandes 12.4 und 13.0 eV . Der $^2A_{1g}$ Zustand wäre dann bei 13.3 eV resp. 12.1 eV . Die erste Annahme würde dem widersprechen, was Pople gefunden hat. Ausserdem wäre der Wechselwirkungsterm $\beta(\xi/\xi)$ zwischen den beiden " Pseudo- π "-Orbitalen mit - 1.50 eV deutlich über denjenigen Werten, die bei andern Verbindungen gefunden werden (vgl. Propan, Cyclopropan) . Für die zweite Annahme beträgt dieser Wert -1.20 eV. Das Zentrum der " Pseudo- π "-Orbitalenergien käme demnach auf -14.2 eV zu liegen.

Propan

Falls die von Murrell und Schmidt angegebene Zuordnung [21] für das PE-Spektrum des Propans richtig ist, so beträgt die mittlere Orbitalenergie der bezüglich der Molekülebene antisymmetrischen Orbitale -14.03 eV . Die Wechselwirkungsterme der "Pseudo- π "-Orbitale sind nicht festgelegt, da diese nicht alle symmetrieäquivalent sind. Der Wechselwirkungsterm zweier benachbarter " Pseudo- π "-Orbitale $\beta(\xi/\xi)$ übersteigt den Wert von -1.25 eV unter keinen Umständen.

Cyclopropan

Kellerer, Cederbaum und Hohlneicher [22] haben gezeigt, dass im Falle des Cyclopropans der Koopmans'-Defekt, d.h. die Differenz zwischen Ionisationspotential und negativer Orbitalenergie in keinem Fall so gross ist, dass bei Anwendung von Koopmans' Theorem eine Orbital-

sequenzvertauschung zu erwarten ist. Aus Symmetriegründen sind die Parameter für die bezüglich der Molekülebene antisymmetrischen Orbitale festgelegt. Die Basisenergie für ein " Pseudo- π "-Orbital beträgt -14.20 eV und der Wechselwirkungsterm $\beta(\zeta/\zeta)$ ist -1.20 eV .

Cyclobutan , Cyclopentan

Unter der restriktiven Bedingung, dass für Cyclobutan eine D_{4h} - und Cyclopentan eine D_{5h} - Symmetrie angenommen werden darf, sind ebenfalls sämtliche Parameter der " Pseudo- π "-Orbitale aus Symmetriegründen festgelegt. Für das Cyclobutan beträgt die mittlere Orbitalenergie und damit die Basisenergie des " Pseudo- π "-Orbitals -13.72 eV . Selbst, wenn das oberste zur Molekülebene antisymmetrische Orbital der Bande bei 12.5 eV zugeordnet werden müsste, wäre die Basisenergie der "Pseudo- π "-Orbitale mit -13.92 eV betragsmässig immer noch deutlich unter dem für Cyclopropan gültigen Wert.

Im Falle des Cyclopentans ist die Lage der obersten e'' - Bande aus dem PE-Spektrum nicht mehr ersichtlich. Sie fällt mit zwei e' - Banden zusammen, was Anlass zu einer sehr breiten Bande gibt. Dennoch wäre der tiefstmögliche Wert für die Basisenergie der "Pseudo- π "-Orbitale mit -13.70 eV immer noch betragsmässig unter den für Cyclopropan und Cyclobutan gefundenen Werten.

Diacetylen , Triacetylen

Die mittlere Orbitalenergie des Diacetylens ist innerhalb der Fehlergrenze identisch mit der Basisenergie eines Acetylen- π -Orbitals, während die mittlere Orbitalenergie des Triacetylens um 0.09 eV darüber liegt [23] .

Die vorangegangenen Beispiele haben deutlich gezeigt, dass die Selbstenergie eines lokalisierten Orbitals infolge Substitution verändert wird. " π "- und CH-Orbitale werden infolge Substitution destabilisiert, während semiempirische Methoden (vgl. Tabelle 4) eher auf eine Stabilisierung hindeuten, zumindest aber auf eine Konstanz und damit Uebertragbarkeit der Orbitalenergien.

II.5. Das Optimisierungsverfahren

Die Fock-Matrix $\mathbb{F}_\varphi$ der CMO's erhält man durch Diagonalisieren der Fock-Matrix $\mathbb{F}_\lambda$ der lokalisierten Orbitale (z.B. durch das Jacobi-Verfahren) . Dies entspricht einer Orthogonaltransformation von $\mathbb{F}_\lambda$ mit der Eigenvektormatrix $\mathbb{C}$

$$\mathbb{C}^T \mathbb{F}_\lambda \mathbb{C} = \mathbb{F}_\varphi = \epsilon_j^{\text{SCF}} \quad (16)$$

Mit einer Rücktransformation erhält man wieder die lokalisierten Orbitale.

$$\mathbb{C} (\mathbb{C}^T \mathbb{F}_\lambda \mathbb{C}) \mathbb{C}^T = \mathbb{C} \mathbb{F}_\varphi \mathbb{C}^T = \mathbb{F}_\lambda \quad (17)$$

Falls die Eigenvektormatrix bekannt ist, können anstelle der Orbitalenergien der CMO's ($\mathbb{F}_\varphi$ (CMO's)) die negativen vertikalen Ionisationspotentiale eingesetzt werden (Koopmans' Theorem). Dadurch gelangt man zu einem Satz von lokalisierten " Koopmans-Orbitalen " λ^K mit der dazugehörigen " Koopmans-Fock-Matrix " $\mathbb{F}^K$

$$\mathbb{C} (-\text{IP}) \mathbb{C}^T = \mathbb{F}_\lambda^K \quad (18)$$

Mit "Koopmans-Orbitalen" sollen diejenigen CMO's bezeichnet werden, deren Orbitalenergien gerade dem negativen Ionisationspotential entsprechen. Die Eigenvektormatrix ist dann a priori bestimmt, wenn alle lokalisierten Orbitale symmetrieäquivalent sind. Für lokalisierte σ -Orbitale trifft dies nur für Methan zu.

Die Eigenvektormatrix des Aethans ist bis auf einen Freiheitsgrad durch die Symmetrie festgelegt. Will man zu "Koopmans-Orbitalen" gelangen, so kann dieser Freiheitsgrad dadurch festgelegt werden, dass ein bereits bekannter Parameter aus dem Methan-Spektrum übernommen wird. Da aus den im vorangegangenen Abschnitt gemachten Überlegungen die β -Parameter zuverlässiger übertragbar sind als die α -Parameter, erhält man unter der Annahme einer D_{3d} -Konformation und der in Tabelle 2 aufgeführten Orbitalsymmetriesequenz folgende Parametertabelle, wenn für den Wechselwirkungsterm $\beta_5(\text{CH/CH})$ zwischen zwei CH-Orbitalen - 2.15 eV eingesetzt wird :

$\alpha_1(\text{CC})$	$\cong (7) *$	-15.28 eV
$\alpha_2(\text{CH})$	$\cong (1)$	-16.34 eV
$\beta_2(\text{CH/CH})$	$\cong (1,7)$	- 2.15 eV
$\gamma_{10}(\text{CH/CH})_{180}$	$\cong (1,2)$	.73 eV
$\gamma_{12}(\text{CH/CH})_{60}$	$\cong (1,4)$	- .47 eV

* Die Zahlen beziehen sich auf die in Figur 1 angegebene Orbitalnumerierung der lokalisierten Orbitale.

Nimmt man an, dass Aethan mit einer D_{3h} -Konformation das gleiche PE-Spektrum besitzt, so erhält man für die γ -Terme :

$$\begin{array}{lll} \nu_{11}(\text{CH/CH})_{120} & \underline{\underline{2'}} (1,2) & .33 \text{ eV} \\ \nu_{13}(\text{CH/CH})_0 & \underline{\underline{2'}} (1,3) & - .87 \text{ eV} \end{array}$$

Die beiden Konformationen sind in einen LCBO-Modell ununterscheidbar. Die semiempirischen Methoden MINDO/2 und SPINDO , welche die Kern-Kern Abstossung mitberücksichtigen (vgl. Tabelle 3), deuten darauf hin, dass sich die Orbitalenergien für die beiden Konformationen nur wenig voneinander unterscheiden, was nach K.T. zum selben PE-Spektrum führen müsste.

Die Fock-Matrix F_λ der lokalisierten Orbitale des Propans kann mit 13 verschiedenen Parametern, drei Selbstenergien und 10 Wechselwirkungstermen dargestellt werden. Diese Anzahl übersteigt die Anzahl der beobachtbaren Ionisationspotentiale, welche der Dimension der Fock-Matrix entsprechen sollte. Somit ergeben sich drei Freiheitsgrade, wenn ein Satz von " Koopmans-Orbitalen " generiert werden soll. Zur Festlegung dieser Freiheitgrade werden weitere Observable benötigt. Aus dem PE-Spektrum des Propans ist dies jedoch nicht möglich. Der einzige Ausweg besteht darin, dass PE-Spektren homologer Verbindungen zum Vergleich herangezogen werden. Geht man von der Annahme aus, dass wenigstens die Ausserdiagonalelemente von Fock-Matrizen lokalisierter " Koopmans-Orbitale " gegebenenfalls übertragbar sind, so unterschreitet die Anzahl verschiedener Matrixelemente in allen Matrizen die Anzahl observabler Ionisierungsenergien.

Für eine homologe Reihe ist es unter obengenannter Restriktion nur noch möglich, eine beste Näherung für " Koopmans Orbitale " zu finden. Die beste Näherung soll so definiert sein, dass die quadratischen Abweichungen aus der Summe von vertikalen Ionisationspotentialen und zugeordneter Orbitalenergien ein Minimum ist.

Ein leicht realisierbarer Weg, wie man zu einer besten Näherung von " Koopmans Orbitalen " für eine Serie homologer Verbindungen kommen kann, ist in (18) bereits angedeutet worden. Vorausgesetzt wird, dass die Symmetriesequenz der Zustände in den Radikalkationen bekannt ist. Dies trifft in den untersuchten Fällen meistens zu. Dort wo keine Eindeutigkeit feststeht, wird sie in der abschliessenden Diskussion besprochen.

Die Methode :

Es werden Startmatrizen aufgestellt, deren Symmetriesequenz der Eigenvektoren mit der in den Radikalkationen auftretenden Sequenz übereinstimmen muss. Als erster Parametersatz können für die Reihe der Alkane die oben angegebenen Parameter eingesetzt werden. Dabei können für die Ausserdiagonalelemente Näherungsparameter eingesetzt werden, die nach den im Abschnitt II.2. aufgestellten Regeln gewonnen werden. Noch nicht festgelegte Parameter können aus SPINDO-Rechnungen abgeschätzt werden. Falls es sich um Ausserdiagonalelemente zweier weit auseinanderliegender Orbitale handelt, werden diese konsequent als Null eingesetzt. Eine ausführliche Besprechung, wie die Startmatrizen aufgestellt werden, folgt im nächsten Abschnitt.

Ein Jacobi-Diagonalisierungsverfahren liefert die Orbitalenergien ϵ_j und die zugehörige Eigenvektormatrix $\mathbf{C}$. Anstelle der Orbitalenergien werden die negativen Ionisationspotentiale eingesetzt und mit $\mathbf{C}$ zurücktransformiert. Sämtliche als identisch betrachteten Matrixelemente haben nun verschiedene Werte angenommen. Von allen Matrixelementen, welche aus Symmetriegründen gleich sein sollten, wird das Mittel genommen. Diese können nun als neue Parameter in die Matrizen eingesetzt werden. Um einem zu raschen Anwachsen von δ - und ϵ -Parametern vorzubeugen ist als Iterationsbremse das Mittel aus den Ausgangsparametern und den generierten Parametern eingesetzt worden. Wenn die quadratischen Abweichungen aus der Summe der Orbitalenergien und zugeordneter Ionisierungsenergien der neuen Matrizen gegenüber den Start-Matrizen abnimmt, ist damit ein iterativer Lösungsweg gegeben, wie "Koopmans-Orbitale" für eine Serie homologer Verbindungen gefunden werden können. Dieses Verfahren ist auf folgende Serien von Kohlenwasserstoffen angewendet worden :

- A. Lineare Alkane
- B. Verzweigte Alkane
- C. Cyclische Alkane
- D. Polyene
- E. Methylsubstituierte Polyene
- F. Polyacetylene
- G. Methylsubstituierte Acetylene

Dabei sind die Gruppen A, B, C in je eine Serie zusammengefasst worden, sowie die Gruppen D, E und F, G. Die einzelnen Verbindungen der verschiedenen Gruppen sind in Tabelle I zusammen mit der in dieser Arbeit verwendeten Numerierung zusammengestellt. Verbindungen in Klammern

sind nicht in das Optimisierungsverfahren eingeschlossen worden.

Startparameter für die Optimierung

Aus dem oben beschriebenen Verfahren wird ein Satz von Startparametern gewonnen. Um ein unvoreingenommenes Bild zu bekommen, werden sämtliche vergleichbaren Parameter gleichgesetzt. Für die Orbitalenergie der CC-Bindung wird konsequent als Startwert -15.70 eV eingesetzt. Der Wert für die CH-Basisenergie wird so gewählt, dass der Satz von der Erhaltung der Spur bei einer Orthogonaltransformation möglichst gut erfüllt wird. Die Differenz aus der Summe aller beobachteten Ionisationspotentiale und der Summe aller (CC)-Orbitalenergien dividiert durch die Anzahl der auftretenden (CH)-Orbitale ergibt den Startwert für die Basisenergie eines (CH)-Orbitals. Zwischen den nicht symmetrieäquivalenten zentralen und endständigen CH-Orbitalen des Propans und Isobutans wird vorerst noch nicht unterschieden. Daraus ergeben sich für die CH-Basisenergien die folgenden Startwerte :

$\alpha(\text{CH})$	Methan	-16.50 eV
	Aethan	-16.30 eV
	Propan	-16.15 eV
	Isobutan	-16.00 eV
	Neopentan	-15.85 eV

Die Kreuzterme werden vorerst unabhängig von der Art der auftretenden Basisorbitale festgelegt. Als Startwert für den Kreuzterm zweier benachbarter Orbitale wird $\beta(X,Y) = -2.15$ eV gewählt. Für die Werte der Kreuzterme

zwischen Orbitalen, die durch ein Orbital voneinander getrennt sind, werden für die trans-Konfiguration $\gamma(X,Y)_{180} = .73$ eV und für die gauche-Konfiguration $\gamma(X,Y)_{60} = -.47$ eV eingesetzt. Die Werte der Kreuzterme, die durch zwei oder mehrere Orbitale voneinander getrennt sind, werden aus semiempirischen Rechnungen abgeschätzt. So werden beispielsweise im Propan (3) als δ - Startparameter eingesetzt :

$\delta(X,Y)$	<u>3</u> (3,4)	-.25 eV
	(4,5)	0 eV
	(5,6)	-.50 eV
	(5,8)	.15 eV

Eingesetzt in die Matrizen der linearen (A) und verzweigten (B) Alkane führen diese Startparameter nach einmaligem Diagonalisieren zu einem Satz von kanonischen Molekülorbitalen, deren Sequenz bezüglich der Symmetrie für jedes Molekül korrekt wiedergegeben wird. Analog wie für die linearen und verzweigten Alkane wird für die Reihe der cyclischen Alkane ebenfalls ein Startparametersatz gesucht. Wiederum wird für die (CC)-Basisenergie der Wert -15.70 eV eingesetzt. Für die (CH)-Basisenergie folgt dann für :

$\alpha(\text{CH})$	Cyclopropan	-16.40 eV
	Cyclobutan	-16.05 eV
	Cyclopentan	-15.80 eV
	Cyclohexan	-15.85 eV

Alle β -Parameter mit Ausnahme des (CC/CC) - Kreuzterms im Cyclopropan, welcher durch Vergleich mit semiempirischen Verfahren auf -3.30 eV festgelegt wird, werden unverändert mit -2.15 eV übernommen. Ausser für Cyclo-

hexan sind die oben angegebenen γ - und δ -Parameter nicht mehr verwendbar. Unter der Annahme, dass das Photoelektronenspektrum des Aethans unabhängig von dessen Konformation sei, bekommt man einen Anhaltspunkt für die γ -Parameter der (CH)-Orbitale in ekliptischer Anordnung, wenn die negativen vertikalen Ionisationspotentiale mit der für D_{3h} gültigen Transformationsmatrix transformiert werden. Das Verfahren wird dadurch gerechtfertigt, dass sich die Orbitalenergien in einer semiempirischen Rechnung (MINDO/2, SPINDO) in den beiden Konformationen nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Man erhält für den Kreuzterm für zwei ekliptische Orbitale $\gamma(X,Y)_0 = -0.87$ eV, während der Term der beiden Orbitale, die einen Diederwinkel von 120° aufspannen $\gamma(X,Y)_{120} = +0.33$ eV beträgt. Die andern Parameter müssen ebenfalls aus den semiempirischen Verfahren abgeschätzt werden. (Vgl. Tabelle 5)

Ganz analog werden ebenfalls die Matrizen der andern Gruppen aufgestellt. So weit vertretbar, werden für ähnliche Parameter immer die gleichen Beträge eingesetzt. Tabelle 5 zeigt das Entstehen der Parametertabelle. Unter Q,R 1 sind jeweils die Ausgangsparameter eingetragen. Q,R beziehen sich auf die untersuchten Gruppen innerhalb einer Serie. Zwei oder mehrere Gruppen können schliesslich zusammengefasst werden, wobei das Verfahren mit den aus Q,R 1 resp. S 1 erhaltenen Parametern wiederholt wird. Dies führt zu einem neuen Parametersatz Q,R,S 2 usw. Den endgültigen Parametersatz erhält man dadurch, dass die besten "Koopmans-Parameter" auf ± 0.05 eV auf oder abgerundet werden. Eine genauere Angabe ist nicht sinnvoll, da die meisten vertikalen Ionisationspotentiale nicht genauer als ± 0.1 eV bestimmt werden können. In Tabelle 4 werden diese rein empirisch erhaltenen Parameter mit den

Matrix-Elementen der Fock-Matrix der lokalisierten Orbitale für das SPINDO-Modell verglichen. Tabelle 4 enthält ebenfalls die von Brailsford und Ford [15] sowie von Murrell und Schmidt [21] vorgeschlagenen Parameter.

III. SCHLUSSFOLGERUNGEN

Figur 2 zeigt eine graphische Darstellung, in welcher ausgehend von den gefundenen Parametern berechnete negative Orbitalenergien gegen experimentelle vertikale Ionisationspotentiale aufgetragen sind. Berücksichtigt sind sämtliche Daten der Gruppen A, B und C mit Ausnahme des Methans. 100 experimentellen Grössen stehen 43 benötigte Parameter gegenüber. Die Regressionsgerade ist gegeben durch die Gleichung

$$I_{v,J}^{\text{exp}} = -.9991 (\pm .004) \epsilon_J - .0099 (\pm .06)$$

Der Korrelationskoeffizient ist .99936 . Die minimale Standardabweichung beträgt .161 eV. Somit sollte eine berechnete Orbitalenergie mit 95% Sicherheit nicht mehr als $\pm .30$ eV von dem negativen Wert der experimentellen Ionisierungsenergie abweichen. Innerhalb der Fehlergrenzen entspricht die Gerade exakt der Formel : $I_{v,J}^{\text{exp}} = -\epsilon_J$ Damit wird die an das Modell gestellte Forderung im Sinne von K.T. numerisch "exakt" erfüllt. Die zweite Forderung: Korrekte Wiedergabe der Symmetriesequenz steckt in der Voraussetzung. Ob diese immer erfüllt ist wird im folgenden noch genauer diskutiert.

III.1. Diskussion der Spektren

A. Lineare Alkane

Die Spektren von Methan und Aethan [24] [25] sind im Abschnitt II.3 eingehend diskutiert worden. Bei n-Butan

und n-Pentan [15] [26] haben die Spektren für den mittleren Bereich ihre Struktur eingeüsst, als Folge der niedrigen Symmetrie der Moleküle aber auch auf Grund derer grösseren Flexibilität. Eine eindeutige Bandenzuordnung ist praktisch ausgeschlossen. Deshalb ist auf eine Berücksichtigung dieser Moleküle verzichtet worden. Im Spektrum von Propan [21] [26] sind gerade noch sämtliche Valenzbanden erkennbar. Trotzdem ist eine eindeutige Zuordnung nicht gesichert. Am vernünftigsten scheint die von Murrell und Schmidt [21] vorgeschlagene zu sein. Diese basiert auf einer " ab initio " - SCF - Rechnung. Das vorliegende Modell ist ebenfalls daran angepasst worden. Sowohl MINDO/2 als auch SPINDO (vgl. Tabelle 3) sagen für die drei obersten Zustände abweichende Symmetrien voraus.

B. Verzweigte Alkane

Die Zuordnung der Banden im Spektrum des hochsymmetrischen Neopentans [21] [25] [27] ist eindeutig. Dies gilt ebenfalls für die Orbitalsequenz im Isobutan. Laut MINDO/2 und " ab initio " SCF [21] ist das erste Orbital $5 e$ gefolgt von $6 a_1$. SPINDO sagt die inverse Reihenfolge voraus.

C. Cyclische Alkane

Eindeutig charakterisierbar ist das Spektrum von Cyclopropan [3] [24]. Weniger klar liegt der Fall für Cyclobutan. Nimmt man der Einfachheit halber für das Molekül eine D_{4h} -Struktur an, so vermisst man bezogen auf die Angaben der Literatur [3] [28] eine Zuordnung für das $1 a_{2u}$ Orbital. Dabei stellt sich

auch die Frage, inwieweit eine Annahme einer ebenen Struktur berechtigt ist. In Tab. 3 sind die Orbitalenergien für das SPINDO-Modell sowohl in einer D_{2d} - als auch in einer D_{4h} -Symmetrie angegeben. Es zeigt sich, dass sich die Lage der vier obersten Orbitale praktisch nicht ändern sollte. Dagegen rücken die beiden Orbitale $3 b_2$ und $2 b_2$ näher zusammen. Sie sind nur noch .23 eV voneinander getrennt gegenüber .83 eV für $3 a_{1g}$ und $1 a_{2u}$ in einer hypothetischen D_{4h} -Symmetrie. In der Tat ist auch die mit diesen Orbitalen assoziierte Bande bei 15.9 eV ziemlich breit, zeigt aber keine deutliche Aufspaltung. Das $2 b_2$ -Orbital wird gegenüber dem $2 b_{2g}$ -Orbital um .46 eV auf -18.14 eV stabilisiert. Experimentell wird die damit verknüpfte Bande bei 18.25 eV beobachtet. Um das Modell nicht unnötig zu komplizieren ist auf eine Berücksichtigung der experimentellen D_{2d} -Struktur verzichtet worden. Dies mag wohl die Ursache dafür sein, dass das Modell für die Bande bei 16.2 eV eine um ca. .25 eV zu hohe und für die Bande bei 18.25 eV eine um .6 eV zu niedrige Ionisierungsenergie voraussagt.

Cyclopentan dürfte recht gut durch eine D_{5h} -Symmetrie angenähert werden. Zwar fallen im Spektrum die ersten drei e - Banden ($3 e_1'$, $3 e_2'$, $1 e_2''$) gerade zusammen, doch scheinen die restlichen Banden eindeutig charakterisierbar. Die für das Modell wichtige Gesamtsumme aller Ionisierungsenergien lässt sich befriedigend genau bestimmen. Die im ersten Bandensystem gültige Orbitalreihenfolge ist nicht von wesentlicher Bedeutung. Das oberste " Pseudo- π " -Orbital wird sowohl von MINDO/2 als auch von SPINDO an erster Stelle erwartet. Aus Analogieschlüssen (siehe Abschnitt II.4.) sollte es jedoch erst an zweiter oder dritter Stelle auftreten. Das vorliegende Modell behauptet, dass es sich bei diesem um das dritte Orbital handelt.

Obwohl das PE-Spektrum von Cyclohexan [29] bereits eine komplexe Struktur angenommen hat, scheint eine zuverlässige Zuordnung noch möglich zu sein. MINDO/2 und SPINDO stimmen bis auf zwei Orbitalsequenzvertauschungen überein. Unser empirisches Modell bestätigt die von SPINDO vorgeschlagene Orbitalreihenfolge.

Die $1 a_{1u}$ Bande wird offenbar durch die $3 e_u$ oder $4 e_u$ Bande überdeckt.

D. Polyene

Die Spektren der Polyene (vgl. dazu auch Anhang I) bereiten bezüglich einer Zuordnung keine Schwierigkeiten. Alle sechs Valenzbanden sind im PE-Spektrum des Äthylens deutlich erkennbar. Wie im Falle des Äthans ist die Eigenvektormatrix bis auf einen Freiheitsgrad durch die Symmetrie festgelegt. Daraus lassen sich erste Näherungswerte für " Koopmans-Parameter " abschätzen.

Im PE-Spektrum des Butadiens [3] [24] sind bis auf die letzte Bande sämtliche Valenzbanden ersichtlich, wobei zwei allerdings zusammenfallen. Eine recht gute Interpretation liefert das SPINDO-Modell. Wiederum sagt unser Modell dieselbe Orbitalsequenz voraus. Ebenfalls trifft dies für die beiden Hexatrien-Isomere zu. Dagegen sagt das MINDO/2-Modell eine viel zu niedrige Ionisierungsenergie für σ - Banden voraus. In der Folge wird auch kein Bezug mehr auf dieses Modell genommen.

Hexatrien [30] ist nicht in die Parametrisierung einbezogen worden, weil die Ionisierungsenergien im He(II)-Bereich nicht bekannt sind. Unser empirisches

Modell liefert eine zuverlässige Interpretation aller im He(I)-Bereich erkennbarer Banden.

Insbesondere werden die charakteristischen Partien in den Spektren der beiden Verbindungen korrekt wiedergegeben. Für das cis-Isomere wird die erste σ -Bande ca. .2 eV vor der letzten π Bande erwartet, während für die trans-Verbindung die beiden praktisch zusammenfallen. Ebenfalls charakteristisch ist die Überlagerung der beiden Orbitale $9 a_1$ und $8 b_2$ im cis-Hexatrien, während die genau so typische grosse Aufspaltung von 1.8 eV der beiden Orbitale $7 a_g$ und $6 a_g$ im trans-Hexatrien nicht minder korrekt vorausgesagt wird.

E. Methylsubstituierte Polyene

Wegen der niedrigen Symmetrie des Propenmoleküls [C_s] ist die Orbitalsequenz eindeutig wenn auch nicht vielsagend. Sämtliche Valenzbanden sind im PE-Spektrum erkennbar. Einzig das $1 a''$ (" Pseudo- π " -) Orbital fällt mit dem $8 a'$ Orbital zusammen. Wenn auch nicht mehr sämtliche Banden der PE-Spektren der drei Dimethyläthylene (trans-2-Buten [31] , cis-2-Buten und Isobuten) aufgelöst sind, so können die Spektren dennoch für eine Parametrisierung herangezogen werden. Im Isobuten fallen drei , in den beiden andern je zwei , Banden zusammen. Die Lage der tiefstliegenden Bande ist ungewiss. Die Symmetrie der Orbitale der drei Verbindungen wird erhalten, wenn die aus D,E 1 berechneten Parameter (Parametrisierung aus Äthylen, Butadien und Propen) in die Matrizen eingesetzt werden. Für cis-2-Buten erhält man die gleiche Orbitalsequenz wie im SPINDO-Modell. Im trans-2-Buten sind zwei Orbitale vertauscht ($5 a_g$ und $1 a_u$) während im Isobuten sich

die Modelle bezüglich der Orbitalreihenfolge recht unterschiedlich verhalten. Auf eine Eingliederung von 2-Methyl-2-buten und 2,3-Dimethyl-2-buten (Tetramethyläthylen) in die Optimisierung wird verzichtet. Die bisher ermittelten Parameter erlauben eine vernünftige Voraussage für beide Spektren.

F. Polyacetylene

Diese Verbindungsklasse ist, was die π -Orbitale anbelangt, eingehend untersucht worden [23] . Die Sequenz der σ - Orbitale ist eindeutig. Sie wird durch die Anzahl der in den Molekülorbitalen auftretenden Knoten festgelegt. Bezüglich des Symmetriezentrums gerade Orbitale werden jeweils durch ungerade abgelöst und umgekehrt. Da die Anzahl der σ - Orbitale immer ungerade ist, gehören sowohl das oberste als auch das unterste besetzte Valenz - σ - Orbital immer einer totalsymmetrischen Darstellung an.

Die Position der untersten Bande im Diacetylen ist unsicher. Vom Triacetylen sind die experimentellen He(II)-Daten noch nicht bekannt.

G. Methylsubstituierte Acetylene

Dieser Gruppe gehören nur zwei Vertreter an : Propin und 2-Butin. Die erste σ - Bande des Dimethylacetylens besitzt eine Schwingungsfineinstruktur von $\Delta v = 1450 \text{ cm}^{-1}$. Es ist naheliegend, diese auf eine CC - Streckschwingung zurückzuführen. Das zugehörige Orbital sollte demnach das $5 a_{1g}$ sein. Da nicht zu erwarten ist, dass die " Pseudo- π "- Orbitale des Methylacetylens tiefer liegen als im

Dimethylacetylen, dürften diese für die erste σ -Bande im PE-Spektrum des Methylacetylens verantwortlich sein. Wiederum ist die Lage des tiefsten σ -Orbitals im Dimethylacetylen unbekannt, hingegen wird sie im Methylacetylen angedeutet.

III.2. Diskussion der aus den Spektren gewonnenen Parametern

Ein Vergleich der Ausserdiagonalelemente (Wechselwirkungsterme) der SPINDO-Fock-Matrizen von lokalisierten Orbitalen mit den entsprechenden empirisch gefundenen Parametern zeigt eine weitgehende Übereinstimmung (vgl. Figur 3). Anders verhalten sich dagegen die Diagonalelemente (Basisenergien der lokalisierten Orbitale). Während die Selbstenergien der lokalisierten Orbitale innerhalb der semiempirischen Methoden weitgehend übertragbar sind, hat sich herausgestellt, dass dies für beste " Koopmans-Parameter " nicht mehr der Fall ist (Abschnitt II.4.). Besonders empfindlich auf Substitution reagieren die CC-Einfachbindungs-Selbstenergien. Die beiden gefundenen Extremalwerte liegen bei -15.20 eV für Aethan und -19.80 eV für Diacetylen. Innerhalb der Reihe der verzweigten Alkane werden die Basisenergien der CC-Einfachbindungen pro zusätzlich substituierte Methylgruppe um ca. 0.2 eV stabilisiert. Ueberraschend ist das Verhalten der CH-Orbital-Selbstenergien innerhalb derselben Gruppe. Eine Substitution mit einer Methylgruppe ruft eine Destabilisierung von rund .2 eV hervor. Mit anderen Worten - Die Orbitalenergie eines CH-Basisorbitals steigt von -16.50 eV im Methan auf -15.85 eV für Isobutan an. Parallel dazu

wird die Basisenergie eines CH-Orbitals in den Methylgruppen selbst um ca. .15 eV angehoben. Das gleiche Phänomen ist auch in der Reihe der cyclischen Alkane beobachtbar. Dort steigt die CH-Basisenergie pro zugefügte Methylengruppe um rund .3 eV . Dafür ändert sich die Basisenergie der CC-Orbitale innerhalb dieser Reihe nicht linear. Sie steigt von -15.85 eV für Cyclopropan zu Cyclobutan und Cyclopentan bis auf -15.50 eV an, sinkt aber im Cyclohexan wieder auf -16.00 eV ab.

Diese Beobachtungen stehen in Widerspruch zu dem, was semiempirische Modelle voraussagen. Sofern nicht eine der Voraussetzungen krass verletzt ist, können diese Effekte nur mit im vorliegenden Modell implizite berücksichtigten Reorganisations- und Korrelationsenergien erklärt werden. Für andere Gruppen sind die Effekte seit längerem bekannt. Eine Substitution mit einer Methyl- oder Vinylgruppe hebt die Basisenergie eines σ - Orbitals bei Polyenen um ca. .25 eV an. Bei Acetylenen beträgt diese Destabilisierung rund .6 eV . Die Basisenergien anderer Basisorbitale ändern sich mit Ausnahme der σ - Orbitalen der CC-Mehrfachbindungen nur geringfügig. Die entsprechenden Werte entnehme man der Tabelle 4 .

III.3. Vergleiche mit anderen Modellen auf Basis äquivalenter Orbitale

Die von Murrell und Schmidt [21] angegebenen Parameter sind nicht vollständig, um eine der untersuchten Reihe z.B. A,B mit diesem Satz testen zu können. Die von Brailsford und Ford [15] gefundenen Parameter genügen gerade zur Berechnung der Ionisierungsenergien des Cyclohexans und der Moleküle in der Serie A,B . Ausgehend von der Annahme, dass die richtige Orbitalsequenz im Aethan ... $(1 e_u)^4 (3 a_{1g})^2 (1 e_g)^4$ sei, finden sie auch für das Propan als oberstes ein bezüglich der Molekülebene antisymmetrisches Orbital. Auch unter Nichtberücksichtigung der Symmetriesequenz sind die quadratischen Abweichungen der berechneten Ionisierungsenergien von den experimentellen Werten viel grösser als für unser Modell.

Für die Gruppe A,B ist ein zusätzlicher Test durchgeführt worden. Es hat sich die Frage gestellt, wie gross der Einfluss sei, wenn auf unser Modell zusätzlich die Restriktion einer Uebertragbarkeit von Diagonalelementen eingeführt wird. Dieser Test hat ergeben, dass die Summe der mittleren quadratischen Abweichungen der berechneten von den experimentellen Ionisierungsenergien von $.6 \text{ eV}^2$ für das Modell ohne zusätzliche Restriktion auf 3.3 eV^2 ansteigt. Ausserdem wird für das Aethan die falsche Orbitalsequenz vorausgesagt. Für die Basisenergien sind die Werte -15.95 eV für ein CC-Orbital und -16.10 eV

für ein CH-Orbital herausgekommen. Die Wechselwirkungsterme sind praktisch gleich geblieben.

III.4. Hinweise auf Anhang I und II

Der Einfluss einer Deformation von π - Bindungen kann anhand lokalisierter Orbitale anschaulich dargestellt werden. Im Anhang II ist dies am Beispiel des 1,5-Cyclooctadiins ausführlich behandelt worden.

Im Anhang I ist auf ein Beispiel (2,3-Dimethyl-1,3-butadien) hingewiesen worden, wo eine Konjugation zwischen π - Orbitalen einer Doppelbindung und " Pseudo- π " - Orbitalen einer nicht daran gebundenen Methylgruppe beobachtet wird. Beträgsmässig ist der Wechselwirkungsterm ca. zwei Fünftel des Wertes (-1.4 eV), welcher für die Konjugation zwischen " π " - und dem " Pseudo- π " - Orbital der direkt gebundenen Methylgruppe gefunden wird.

IV. ZUSAMMENFASSUNG

Die Photoelektronenspektren einiger niedermolekularer Kohlenwasserstoffe sind im gesamten Valenzelektronenbereich untersucht worden. Zur Deutung der Spektren kann Koopmans' Theorem herangezogen werden. Auf der Basis lokalisierter Orbitale ist ein Modell entwickelt worden, welches vertikale Ionisierungsenergien zuverlässig voraussagt. Die dazu benötigten Parameter sind nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anhand einer Vielzahl eindeutig interpretierbarer Spektren gewonnen worden. Dabei hat sich gezeigt, dass Ausserdiagonalelemente von lokalisierten Orbitalen von einem Molekül zum andern übertragbar sind. Für Diagonalelemente trifft dies nicht mehr zu wie an einfachen Beispielen gezeigt wird. Umgekehrt lassen sich aus den gewonnenen Parametern Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse in den untersuchten Molekülen ziehen.

V. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Reviews, es sei speziell hingewiesen auf
 " Molecular Photoelectron Spectroscopy "
 D.W.Turner, C.Baker, A.D.Baker, C.R.Brundle
 Wiley-Interscience London 1970

 H.Bock und B.G.Ramsey
 Angewandte Chemie 85 (18) 773 (1973)
- [2] K.Wittel, H.tom Dieck
 Angewandte Chemie 86 , Nachr.Chem.Techn. 22
 (10) 196 (1974)
- [3] " ESCA Applied to Free Molecules "
 K.Siegbahn, C.Nordling, G.Johansson, J.Hedman,
 P.F.Hedén, K.Hamrin, U.Gelius, T.Bergmark,
 L.O.Werme, R.Manne, Y.Baer
 North Holland Publishing Company, Amsterdam 1971
- [4] A.W.Potts, D.G.Streets
 Faraday Transactions II 70 (5) 875 (1974)
 Faraday Transactions II 70 (9) 1505 (1974)
- [5] A.W.Potts, T.W.Williams
 Journal el. Spectr. & rel. Phen. 3 (1) 3 (1974)
- [6] T.Koopmans
 Physica 1 104 (1934)
- [7] J.C.Slater
 Phys. Rev. 81 385 (1951)
 Advances in Quantum Chemistry 6 1 (1972)

- [8] K.H.Johnson
Int.J.Quant.Chem. Symposium 4 153 (1970)
- [9] J.W.D.Connolly
Int.J.Quant.Chem. Symposium 6 201 (1972)
- [10] P.E.Cade, K.D.Sales, A.C.Wahl
J.Chem.Phys. 44 1973 (1966)
- [11] F.Brogli, E.Heilbronner, E.Kloster-Jensen,
A.Schmelzer, A.S.Manocha, J.A.Pople, L.Radom
Chemical Physics 4 107 (1974)
- [12] J.E.Lennard-Jones
Proc.Roy.Soc.(London) A198 (1) 14 (1949)
G.G.Hall, J.E.Lennard-Jones
ibid A202 155 (1950)
siehe auch W.C. Herndon
Progress in Physical Chemistry 9 99 (1972)
(Review)
- [13] C.Edmiston, K.Ruedenberg
Rev. Mod. Phys. 35 457 (1963)
J.Chem.Phys. 43 S 97 (1965)
siehe auch W.England, L.Salmon, K.Ruedenberg
Fortschritte der chemischen Forschung 23 31 (1971)
- [14a] S.F.Boys
Rev. Mod. Physics 32 296 (1960)
S.F.Boys, J.M.Foster
Rev. Mod. Physics 32 300 (1960)
V.Magnasco, A.Perico
J.Chem.Phys. 47 971 (1967)

- [14b] E.Heilbronner, R.Pauncz, A.Schmelzer
in Vorbereitung
- [14c] Ph.Degand, G.Leroy, D.Peeters
Theoret.Chim.Acta 30 243 (1973)
G.Leroy, D.Peeters
Theoret.Chim.Acta 36 11 (1974)
- [15] D.F.Brailsford, B.Ford
J.Mol.Physics 18 (5) 621 (1970)
- [16] C.Fridh, L.Asbrink, E.Lindholm
Chem.Phys.Letters 15 282 (1972)
- [17a] W.England, K.Ruedenberg
J.A.C.S. 95 (26) 8769 (1973)
- [17b] F.Brogli, E.Heilbronner
Theoret.Chim.Acta 26 289 (1972)
- [18] M.J.S.Dewar , E.Haselbach
J.A.C.S. 92 590 (1970)
N.Bodor, M.J.S.Dewar, A.Harget, E.Haselbach
J.A.C.S. 92 3854 (1970)
- [19] M.Jungen
Theoret.Chim.Acta 22 225 (1971)
- [20] W.A.Lathan, L.A.Curtiss, J.A.Pople
Mol. Physics 22 (6) 1081 (1971)
- [21] J.N.Murrell, W.Schmidt
J.C.S. Faraday Trans. II 68 1709 (1972)

- [22] B.Kellerer, L.S.Cederbaum, G.Hohlneicher
Journal el.Spectr. & rel. Phen. 3 107 (1974)
- [23] F.Brogli, E.Heilbronner, V.Hornung, E.Kloster-Jensen
Helv.Chim.Acta 56 (7) 2171 (1973)
- [24] " Molecular Photoelectron Spectroscopy "
D.W.Turner, C.Baker, A.D.Baker, C.R.Brundle
Wiley-Interscience London 1970
- [25] A.W.Potts, T.A.Williams, W.C.Price
Faraday Discussion Chem. Soc. 54 104 1972
- [26] W.C.Price, A.W.Potts, D.G.Streets
" Electron Spectroscopy "
Ed. D.A.Shirley (North Holland, Amsterdam 1972
p. 187
- [27] S.Evans, J.C.Green, P.J.Joachim, A.F.Orchard
D.W.Turner, J.P.Maier
Faraday Transactions II 68 905 (1972)
- [28] P.Bischof, E.Haselbach, E.Heilbronner
Angewandte Chemie 82 (23) 952 (1970)
- [29] P.Bischof, J.A.Hashmall, E.Heilbronner, V.Hornung
Helv.Chim.Acta 52 (6) 1745 (1969)
- [30] M.Beez, G.Bieri, H.Bock, E.Heilbronner
Helv.Chim.Acta 56 (3) 1028 (1973)
- [31] E.Haselbach, E.Heilbronner
Helv.Chim.Acta 53 (4) 684 (1970)

- [32] P.Masclet, D.Grosjean, G.Mouvier, J.Dubois
 Journal el. Spectr. & rel. Phen. 2 (1973) 225

- [33] A.W.Potts, W.C.Price
 Proc.R.Soc. London A326 165 (1972)

VI. TABELLEN

Tabelle 1

Liste und Numerierung der untersuchten Verbindungen M .
Verbindungen in Klammern sind nicht in das Parameter-
Optimisierungsverfahren eingeschlossen worden.

Tabelle 2

Vertikale Ionisationspotentiale $I_{v,J}$ der in Tabelle 1
aufgeführten Verbindungen.

Alle Werte in eV. Ψ_J : Zuordnung der Molekülorbitale
auf Grund des "Koopmans"-Modelles. ϵ_J : Orbitalenergien
des "Koopmans"-Modelles. Σ : Summe der Ionisierungsenergien
resp. Orbitalenergien.

Tabelle 3

Orbitalenergien ϵ_J^{SP} für das SPINDO - Modell [16] und
 $\epsilon_J^{M/2}$ für das MINDO/2 - Modell [18] sowie deren zugehörige
irreduziblen Darstellungen für die in Tabelle 1 aufgeführten
Verbindungen. Alle Werte in eV.

Werte des MINDO/2-Modelles, welche bezüglich ihrer Sequenz
von der des SPINDO-Modelles abweichen, sind durch einen
Stern * gekennzeichnet

Tabelle 4

Gegenüberstellung der Matrixelemente $F_{\mu\nu}^{SP}$ der SPINDO - Fock - Matrix der lokalisierten Orbitale bei Selbstkonsistenz und der aus dem Optimisierungsverfahren gewonnenen Parametern $F_{\mu\nu}^K$.

Die spezifische Bezeichnung der Parameter wird im Text erläutert. Bei Ausserdiagonalelementen wird jedesmal ein Beispiel angeführt, das sich auf die in Figur 1 angegebene Orbitalnumerierung stützt.

Gegebenenfalls sind die aus früheren Untersuchungen gefundenen Parameter ($F_{\mu\nu}^{BF}$: Parameter von Brailsford und Ford [15] , $F_{\mu\nu}^{MS}$: Parameter von Murrell und Schmidt [21]) angegeben.

Tabelle 5

Tabelle 5 ist eine Aufzeichnung des Weges, auf dem mittels des Optimisierungsverfahrens die Parameter gewonnen worden sind. A,B,C usw. beziehen auf die untersuchten Gruppen (vgl. Tabelle 2 und 3) und die dahinterstehenden Ziffern auf die Anzahl der Durchführungen des Verfahrens.

Die spezifische Bezeichnung der Parameter ist mit derjenigen in Tabelle 4 identisch.

Liste und Numerierung der untersuchten Verbindungen

<u>1</u>	Methan
<u>2</u>	Aethan
<u>3</u>	Propan
<u>4</u>	2-Methylpropan (Isobutan)
<u>5</u>	2,2-Dimethylpropan (Neopentan)
<u>6</u>	Cyclopropan
<u>7</u>	Cyclobutan
<u>8</u>	Cyclopentan
<u>9</u>	Cyclohexan
<u>10</u>	Aethen (Aethylen)
<u>11</u>	1,3-Butadien
<u>12</u>	[trans-1,3,5-Hexatrien]
<u>13</u>	[cis-1,3,5-Hexatrien]
<u>14</u>	Propen (Propylen)
<u>15</u>	trans-2-Buten (trans-Butylen)
<u>16</u>	cis-2-Buten (cis-Butylen)
<u>17</u>	2-Methylpropen (Isobutylen)
<u>18</u>	[2-Methyl-2-buten]
<u>19</u>	[2,3-Dimethyl-2-buten (Tetramethyläthylen)]
<u>20</u>	[2,3-Dimethyl-1,3-butadien]
<u>21</u>	Acetylen
<u>22</u>	Butadiin (Diacetylen)
<u>23</u>	[Hexatriin (Triacetylen)]
<u>24</u>	Propin (Methylacetylen)
<u>25</u>	2-Butin (Dimethylacetylen)

A. Lineare Alkane

Methan		Aethan		Propan	
T_d		D_{3d}		C_{2v}	
Ψ_J	$I_{v,J}$	$-\epsilon_J$	Ψ_J	$I_{v,J}$	$-\epsilon_J$
1 t_2	14.35 ^{1)a)} 14.35 14.35	14.30 14.30 14.30	3 a_{1g} 1 e_g	12.1 a) 13.0 2) 13.0	12.21 12.95 12.95
2 a_1	22.95 b)	23.10	1 e_u 2 a_{2u} 2 a_{1g}	15.4 3) 20.4 c) 23.9	15.35 20.45 24.04
				11.5 d) 12.1 12.6 13.5 14.1 15.2 16.0 19.2 c) 22.1 24.5	11.51 12.21 12.46 13.65 13.94 15.23 15.89 19.36 22.05 24.60
Σ	66.0	66.00	Σ	113.2	113.30
			Σ	160.8	160.90

1) Zentrum der drei Bandenmaxima bei 13.6 , 14.4 und 15.0 eV

2) Zentrum der beiden Bandenmaxima bei 12.7 und 13.3 eV

3) Zentrum der beiden Bandenmaxima bei 15.0 und 15.8 eV

B. Verzweigte Alkane

Isobutan		Neopentan			
C_{3v}		T_d			
ψ_J	$I_{v,J}$	$-\epsilon_J$	ψ_J	$I_{v,J}$	$-\epsilon_J$
5 e	11.3 ¹⁾ d)	11.26	4 t ₂	11.2	11.12
	11.3	11.26		11.2	11.12
6 a ₁	12.0	11.96		11.2	11.12
1 a ₂	12.9	12.85	1 t ₁	12.4	12.65
4 e	13.4	13.46		12.4	12.65
	13.4	13.46		12.4	12.65
3 e	14.9	14.85	1 e	14.0	13.75
	14.9	14.85		14.0	13.75
5 a ₁	15.9	15.91	3 t ₂	15.2	15.29
	15.9	15.91		15.2	15.29
4 a ₁	18.4 c)	18.42		15.2	15.29
2 e	21.9	21.93	4 a ₁	17.8 c)	17.70
	21.9	21.93	2 t ₂	21.9	21.88
	21.9	21.93		21.9	21.88
3 a ₁	24.8	24.95		21.9	21.88
	24.8	24.95	3 a ₁	25.1	25.35
Σ	207.0	207.09	Σ	253.0	253.37

1) Zentrum der beiden Bandenmaxima bei 11.0 und 11.6 eV

C. Cyclische Alkane

Cyclopropan			Cyclobutan		
D_{3h}			D_{4h}		
ψ_J	$I_{v,J}$	$-\epsilon_J$	ψ_J	$I_{v,J}$	$-\epsilon_J$
3 e'	10.95 ¹⁾ (a) 10.95	10.86 10.86	3 e _u	11.0 ²⁾ (e) 11.0	10.95 10.95
1 e''	13.0 13.0	13.00 13.00	1 b _{1u}	11.7	12.05
3 a ₁ '	15.7	15.70	3 b _{1g}	12.5	12.50
1 a ₂ '	16.6	16.60	1 e _g	13.5 ³⁾ 13.5	13.55 13.55
2 e'	19.5 19.5	19.54 19.54	3 a _{1g}	15.9	15.90
2 a ₁ '	26.5	26.55	1 a _{2u}	16.2 f)	16.45
			2 b _{1g}	18.25 ^{c)}	17.65
			2 e _u	21.0 21.0	21.10 21.10
			2 a _{1g}	25.5 f)	25.45
Σ	145.7	145.65	Σ	191.05	191.20

- 1) Zentrum der beiden Bandenmaxima bei 10.6 und 11.3 eV
- 2) Zentrum der beiden Bandenmaxima bei 10.7 und 11.3 eV
- 3) Zentrum der beiden Bandenmaxima bei 13.4 und 13.6 eV

Cyclische Alkane (Fortsetzung)

Cyclopentanon		Cyclohexanon	
D _{5h}		D _{3d}	
ψ_J	$I_{v,J}$	ψ_J	$-E_J$
3 e ₂ '	11.05 ¹⁾ 11.05	4 e _g	10.41 10.41
3 e ₁ '	11.8 11.8	4 a _{1g}	11.4 11.77
1 e ₂ "	12.0 12.0	4 e _u	11.9 12.03
1 e ₁ "	14.0 14.0	1 a _{1u}	12.2 f)
3 a ₁ '	16.0	3 e _u	12.9 13.03
1 a ₂ "	16.5	3 e _g	14.6 14.61
2 e ₂ '	18.3 c)	3 a _{2u}	15.0 14.88
2 e ₁ '	18.3	3 a _{1g}	16.2 15.97
2 a ₁ '	22.2	2 a _{2u}	18.1 c) 18.12
	22.2 f)	2 e _g	19.5 19.48
	25.3	2 e _u	19.5 23.1 23.03
		2 a _{1g}	25.7 25.60
Σ	236.5	Σ	283.8 283.77

1) Zentrum der beiden
Bandenmaxima bei
10.75 und 11.35 eV

2) Zentrum der beiden
Bandenmaxima bei
10.3 und 10.9 eV

D. Polyene

Aethylen			1,3-Butadien			trans-1,3,5-Hexatrien		
D _{2h}			C _{2h}			C _{2h}		
ψ_J	$I_{v,J}$	$-\epsilon_J$	ψ_J	$I_{v,J}$	$-\epsilon_J$	ψ_J	$I_{v,J}$	$-\epsilon_J$
1 b _{3u}	10.51 a)	10.51	1 b _g	9.03 a)	9.03	2 a _u	8.29 h)	8.40
1 b _{3g}	12.5	12.70	1 a _u	11.46	11.47	1 b _g	10.26	10.25
3 a _g	14.8	14.71	7 a _g	12.2	12.12	10 a _g	11.6	11.88
1 b _{2u}	15.9	15.90	6 b _u	13.4	13.55	1 a _u	11.9	11.85
2 b _{1u}	19.1 c)	19.10	6 a _g	13.9	13.94	9 b _u	12.6	12.87
2 a _g	23.7	23.74	5 b _u	15.5	15.53	9 a _g	13.3	13.69
			5 a _g	15.5 f)	15.56	8 a _g	13.9	13.91
			4 b _u	18.1 c)	18.06	8 b _u	14.5	14.66
			4 a _g	19.2	19.09	7 b _u	15.2	15.36
			3 b _u	22.6	22.63	7 a _g	15.9	15.83
			3 a _g	24.8 f)	24.68	6 a _g	17.8	17.90
Σ	96.5	96.66	Σ	175.7	175.66			

Polyene (Fortsetzung)

cis-1,3,5-Hexatrien		
C _{2v}		
ψ_j	I _{j, j}	-ε _j
2 b ₁	8.32	8.40
1 a ₂	10.27	10.25
9 b ₂	11.5	11.66
1 b ₁	11.9	11.85
10 a ₁	12.6	12.83
9 a ₁	13.4	13.83
8 b ₂	13.5	13.86
7 b ₂	14.5	14.73
8 a ₁	15.2	15.47
7 a ₁	16.0	16.08
6 b ₂	17.2	17.06

E. Methylsubstituierte Polyene

Propylen			trans-Butylen			cis-Butylen		
C _s			C _{2h}			C _{2v}		
Ψ_J	$I_{V,J}$	$-\epsilon_J$	Ψ_J	$I_{V,J}$	$-\epsilon_J$	Ψ_J	$I_{V,J}$	$-\epsilon_J$
2 a"	9.73 k)	9.74	2 a _u	9.12 k)	9.18	2 b _l	9.12 k)	9.18
10 a'	12.2 i)	12.18	7 a _g	11.8 j)	11.91	6 b ₂	11.7 i)	11.76
9 a'	13.1	13.19	6 a _g	12.7	12.89	7 a _l	12.7	12.79
1 a"	14.4	14.40	6 b _u	13.1	13.44	5 b ₂	13.5	13.49
8 a'	14.4	14.51	1 b _g	14.0	14.05	1 a ₂	14.1	14.05
7 a'	15.9	15.81	5 b _u	14.5	14.37	6 a _l	14.1 f)	14.05
6 a'	18.3	18.35	1 a _u	15.0	14.87	1 b _l	14.5	14.87
5 a'	21.9	21.84	5 a _g	15.0 f)	15.22	5 a _l	16.1	16.38
4 a'	24.2	24.31	4 b _u	17.9 i)	18.23	4 b ₂	17.5	17.26
			4 a _g	20.9	20.65	4 a _l	21.2	21.19
			3 b _u	23.1	23.01	3 b ₂	22.9	22.69
			3 a _g	24.9	24.68	3 a _l	24.9 f)	24.78
Σ	144.1	144.33	Σ	192.0	192.50	Σ	192.3	192.50

Methylsubstituierte Polyene (Fortsetzung)

Isobutylen			2-Methyl-2-buten			Tetramethylnaethylen		
C _{2v}			C _s			D _{2h}		
ψ_J	$I_{v,J}$	$-\epsilon_J$	ψ_J	$I_{v,J}$	$-\epsilon_J$	ψ_J	$I_{v,J}$	$-\epsilon_J$
2 b ₁	9.24 k)	9.27	4 a''	8.68 k)	8.71	2 b _{3u}	8.27 k)	8.27
6 b ₂	11.8 i)	11.68	16 a'	11.35 i)	11.40	4 b _{3g}	11.0 i)	11.02
7 a ₁	12.9	12.74	15 a'	12.4	12.44	6 a _g	12.2	12.20
1 a ₂	12.9 f)	13.35	3 a''		13.35	4 b _{2u}		13.11
5 b ₂	13.6	13.69	14 a'		13.41	1 a _u		13.35
6 a ₁	15.2	15.07	13 a'		13.54	1 b _{1g}		13.35
4 b ₂	15.2 f)	15.17	2 a''		14.22	5 b _{1u}		13.36
1 b ₂	15.2 f)	15.48	12 a'		14.40	3 b _{3g}		13.63
5 a ₁	17.4	17.45	1 a''		15.62	1 b _{2g}		14.75
4 a ₁	21.8	21.93	11 a'		15.63	3 b _{2u}		14.79
3 b ₂	22.3	22.12	10 a'	16.8	17.00	5 a _g		15.84
3 a ₁	25.2 f)	25.05	9 a'	20.4	20.59	4 b _{1u}		15.91
			8 a'	21.9	22.13	1 b _{3u}		15.98
			7 a'	22.9	23.22			
			6 a'		25.25			
Σ			192.7			193.00		

Methylsubstituierte Polyene

(Fortsetzung)

Tetramethylaethylen (Forts.)			2,3-Dimethyl-1,3-butadien			2,3-Dimethyl-1,3-butadien (Forts.)		
D _{2h}			C _{2h}			C _{2h}		
ψ_J	$I_{v,J}$	$-\epsilon_J$	ψ_J	$I_{v,J}$	$-\epsilon_J$	ψ_J	$I_{v,J}$	$-\epsilon_J$
4 a _g	20.0	20.28	2 b _g	8.62	8.65	6 a _g	18.8	18.92
2 b _{3g}	21.7	21.45	2 a _u	10.18	10.20	5 a _g	21.5	21.63
2 b _{2u}	22.3	22.69	10 a _g	11.3	11.31	5 b _u	22.0	22.18
3 b _{1u}	23.6	23.72	9 a _g		12.58	4 b _u	23.5	23.55
3 a _g		25.58	9 b _u		13.11	4 a _g		25.34
			8 b _u		14.02			
			1 b _g		14.18			
			8 a _g		14.29			
			7 b _u		14.80			
			1 a _u		15.07			
			7 a _g		15.73			
			6 b _u		16.64			

Acetylen			Diacetylen			Triacetylen		
$D_{\infty h}$			$D_{\infty h}$			$D_{\infty h}$		
ψ_J	$I_{v,J}$	$-\epsilon_J$	ψ_J	$I_{v,J}$	$-\epsilon_J$	ψ_J	$I_{v,J}$	$I_{v,J}$
1 π_u	11.40 a) 11.40	11.40 11.40	1 π_g	10.17 a) 10.17	10.16 10.16	2 π_u	9.50 9.50	1)
3 σ_g	16.7	16.71	1 π_u	12.62 12.62	12.63 12.63	1 π_g	11.55 11.55	
2 σ_u	18.7	18.85	5 σ_g	17.0	16.80	1 π_u	12.89 12.89	
2 σ_g	23.55 c)	23.69	4 σ_u	17.5	17.67			
			4 σ_g	20.0 i)	19.94			
			3 σ_u	23.3	23.33			
			3 σ_g	25.6 f)	25.56			
Σ	81.75	82.05	Σ	149.0	148.88			

G. Methylsubstituierte Acetylene

Methylacetylen			Dimethylacetylen		
C_3v			D_{3d}		
ψ_J	$I_{v,J}$	$-\epsilon_J$	ψ_J	$I_{v,J}$	$-\epsilon_J$
2 e	10.37 a)	10.39	2 e _u	9.59 1)	9.62
	10.37	10.39		9.59	9.62
1 e	14.6	14.71	5 a _{1g}	14.3 1)	14.50
	14.6	14.71	1 e _g	14.9	14.80
				14.9	14.80
7 a ₁	15.4	15.30	1 e _u	15.3	15.43
6 a ₁	17.4 i)	17.50		15.3	15.43
5 a ₁	22.2	21.89	4 a _{2u}	16.3	16.13
4 a ₁	24.5 f)	24.71	4 a _{1g}	21.1	21.36
			3 a _{2u}	23.6	23.67
			3 a _{1g}	26.0 f)	25.54
Σ	129.4	129.60	Σ	180.9	180.90

- a) Ref. [24] b) Ref. [33] c) Ref. [4] d) Ref. [21]
- e) Ref. [28] f) angenommener Wert ; Bande nicht erkennbar, weil verdeckt oder zu schwach
- g) Ref. [29] h) Ref. [30] i) eigene Messungen
- j) Ref. [31] k) Ref. [32] l) Ref. [23]

A. Linear Alkane

Methan			Aethan			Propan		
T_d ψ_J	ϵ_J^{SP}	$\epsilon_J^{M/2}$	D_{3d} ψ_J	ϵ_J^{SP}	$\epsilon_J^{M/2}$	C_{2v} ψ_J	ϵ_J^{SP}	$\epsilon_J^{M/2}$
1 t_2	-13.97	-13.17	1 e_g	-12.73	-11.43	2 b_1	-12.43	-11.10 *
	-13.97	-13.17		-12.73	-11.43	4 b_2	-12.56	-10.85 *
	-13.97	-13.17	3 a_{1g}	-13.21	-12.01	6 a_1	-12.60	-11.50
2 a_1	-22.50	-30.23	1 e_u	-15.39	-15.15	1 a_2	-13.62	-12.52
				-15.39	-15.15	3 b_2	-14.10	-13.03
			2 a_{2u}	-19.84	-23.13	5 a_1	-15.24	-14.93
			2 a_{1g}	-24.53	-34.63	1 b_1	-16.13	-16.39
						4 a_1	-19.15	-21.44
						2 b_2	-21.76	-27.16
						-25.50	-37.15	
			D_{3h} ψ_J	ϵ_J^{SP}	$\epsilon_J^{M/2}$			
			1 e''	-12.69	-11.29			
				-12.69	-11.29			
			3 a_1'	-13.21	-12.00			
			1 e'	-15.37	-15.25			
				-15.37	-15.25			
			2 a_2''	-19.83	-23.08			
			2 a_1'	-24.53	-34.64			

B. Verzweigte Alkane

Isobutan			Neopentan		
C_{3v} ψ_J	ϵ_J SP	ϵ_J M/2	T_d ψ_J	ϵ_J SP	ϵ_J M/2
6 a_1	-12.32	-11.19 *	4 t_2	-12.35	-10.62
5 e	-12.43	-10.70 *		-12.35	-10.62
	-12.43	-10.70 *		-12.35	-10.62
1 a_2	-13.15	-11.80	1 t_1	-13.17	-11.81
4 e	-13.68	-12.60		-13.17	-11.81
	-13.68	-12.60		-13.17	-11.81
3 e	-15.02	-14.46	1 e	-14.07	-13.23
	-15.02	-14.46		-14.07	-13.23
5 a_1	-16.19	-16.40	3 t_2	-15.55	-15.26
4 a_1	-18.65	-20.28		-15.55	-15.26
2 e	-21.89	-27.40	4 a_1	-17.93	-18.84
	-21.89	-27.40	2 t_2	-22.03	-27.66
3 a_1	-26.22	-39.16		-22.03	-27.66
			3 a_1	-26.79	-40.87

C. Cyclische Alkane

Cyclopropan			Cyclobutan			Cyclobutan		
D_{3h} ψ_J	ϵ_J	$M/2$ ϵ_J	D_{4h} ψ_J	ϵ_J	$M/2$ ϵ_J	D_{2d} ψ_J	ϵ_J	SP ϵ_J
3 e'	-11.31 -11.31	-10.37 -10.37	1 b _{1u}	-11.87	-10.27 *	4 e	-11.86 -11.86	
1 e''	-12.75 -12.75	-11.61 -11.61	3 e _u	-11.90 -11.90	-10.17 * -10.17 *	4 a ₁	-11.98	
3 a ₁ '	-15.56	-14.43	1 b _{1g}	-13.27	-12.02	1 b ₁	-13.32	
1 a ₂ ''	-16.27	-16.62	1 e _g	-13.74 -13.74	-12.89 -12.89	3 e	-13.71 -13.71	
2 e'	-19.40 -19.40	-22.35 -22.35	3 a _{1g}	-16.07	-15.80	3 a ₁	-16.38	
2 a ₁ '	-25.98	-37.20	1 a _{2u}	-16.90	-17.58	3 b ₂	-16.61	
			2 b _{2g}	-17.68	-18.45	2 b ₂	-18.14	
			2 e _u	-21.24 -21.24	-25.81 -25.81	2 e	-21.20 -21.20	
			2 a _{1g}	-26.89	-40.07	2 a ₁	-27.60	

Cyclische Alkane (Fortsetzung)

Cyclopentan			Cyclohexan		
D_{5h} ψ_J	SP ϵ_J	M/2 ϵ_J	D_{3d} ψ_J	SP ϵ_J	M/2 ϵ_J
1 e ₂ "	-11.99	-10.17	4 e _g	-11.58	- 9.82
	-11.99	-10.17		-11.58	- 9.82
3 e ₂ '	-12.56	-10.94	4 a _{1g}	-12.31	-11.40 *
	-12.56	-10.94			
3 e ₁ '	-12.73	-10.97	4 e _u	-12.60	-11.22 *
	-12.73	-10.97		-12.60	-11.22 *
1 e ₁ "	-14.61	-14.14	1 a _{1u}	-13.52	-11.54
	-14.61	-14.14	3 e _u	-13.73	-12.46
				-13.73	-12.46
3 a ₁ '	-15.86	-16.31	3 e _g	-15.23	-14.62 *
1 a ₂ "	-17.08	-17.93		-15.23	-14.62 *
2 e ₂ '	-18.49	-19.47	3 a _{2u}	-15.26	-14.59 *
	-18.49	-19.47			
2 e ₁ '	-22.77	-29.20	3 a _{1g}	-16.28	-16.87
	-22.77	-29.20	2 a _{2u}	-18.83	-20.98
2 a ₁ '	-26.78	-40.71	2 e _g	-19.67	-21.65
				-19.67	-21.65
			2 e _u	-23.56	-31.05
				-23.56	-31.05
			2 a _{1g}	-27.15	-41.94

D. Polyene

Aethylen			1,3-Butadien			trans-1,3,5-Hexatrien		
D_{2h} ψ_J	ϵ_J^{SP}	$\epsilon_J^{M/2}$	C_{2h} ψ_J	ϵ_J^{SP}	$\epsilon_J^{M/2}$	C_{2h} ψ_J	ϵ_J^{SP}	$\epsilon_J^{M/2}$
1 b _{3u}	-10.43	-10.56	1 b _g	- 9.50	- 9.25	2 a _u	- 9.05	- 8.88
1 b _{3g}	-12.18	-11.18	1 a _u	-11.41	-11.80 *	1 b _g	-10.59	-10.80 *
3 a _g	-14.50	-12.78	7 a _g	-11.75	-10.46 *	10 a _g	-11.67	-10.00 *
1 b _{2u}	-15.47	-15.57	6 b _u	-12.97	-11.89 *	1 a _u	-11.77	-12.39 *
2 b _{1u}	-18.66	-21.47	6 a _g	-13.71	-11.49 *	9 b _u	-12.20	-11.19
2 a _g	-23.88	-32.30	5 a _g	-15.18	-14.99 *	9 a _g	-13.07	-11.68
			5 b _u	-15.66	-14.49 *	8 a _g	-13.87	-12.11
			4 b _u	-18.00	-20.29	8 b _u	-14.39	-12.93
			4 a _g	-19.09	-21.86	7 b _u	-15.28	-14.01
			3 b _u	-22.95	-30.01	7 a _g	-16.04	-15.27
			3 a _g	-24.81	-36.23	6 a _g	-17.85	-19.13
						6 b _u	-18.21	-20.36
						5 b _u	-19.41	-22.01
						5 a _g	-22.49	-27.64
						4 b _u	-24.05	-32.66
						4 a _g	-25.11	-36.49

Polyene (Fortsetzung)

cis-1,3,5-Hexatrien		
C_{2v} ψ_J	ϵ_J^{SP}	$\epsilon_J^{M/2}$
2 b_1	- 9.05	- 8.87
1 a_2	-10.56	-10.76 *
9 b_2	-11.28	- 9.89 *
1 b_1	-11.77	-12.39 *
10 a_1	-12.50	-10.58 *
8 b_2	-13.48	-11.46
9 a_1	-13.53	-12.45
7 b_2	-14.34	-13.25
8 a_1	-15.13	-14.11
7 a_1	-16.37	-15.58
6 b_2	-17.12	-17.76
6 a_1	-18.97	-21.93 *
5 b_2	-19.24	-21.64 *
5 a_1	-22.52	-27.75
4 b_2	-23.90	-32.17
4 a_1	-25.24	-36.96

E. Methylsubstituierte Polyene

Propylen			trans-Butylen			cis-Butylen			
C_s	ψ_J	ϵ_J^{SP}	$M/2$	ϵ_J^{SP}	$M/2$	C_{2v}	ψ_J	ϵ_J^{SP}	$M/2$
2 a''		-10.17	- 9.96	- 9.94	- 9.49	2 b ₁		- 9.93	- 9.47
10 a'		-12.13	-10.93	-12.13	-10.52	6 b ₂		-11.81	-10.15
9 a'		-13.10	-11.58	-12.96	-11.41	7 a ₁		-13.09	-11.02
1 a''		-14.31	-14.02 *	-13.05	-11.76	5 b ₂		-13.22	-11.72
8 a'		-14.41	-12.95 *	-14.09	-13.46	1 a ₂		-14.02	-13.36
7 a'		-15.71	-15.50	-14.55	-14.37 *	6 a ₁		-14.23	-13.48
6 a'		-18.13	-19.97	-15.06	-14.24 *	1 b ₁		-14.56	-14.41
5 a'		-21.68	-26.70	-15.29	-14.20 *	5 a ₁		-16.52	-16.69
4 a'		-24.82	-35.20	-18.12	-19.90	4 b ₂		-17.22	-17.81
				-20.40	-23.14	4 a ₁		-21.03	-24.87
				-23.14	-30.64	3 b ₂		-22.65	-29.46
				-25.25	-36.49	3 a ₁		-25.46	-37.23

Methylsubstituierte Polyene (Fortsetzung)

Isobutylen			2-Methyl-2-buten			Tetramethyläthylen		
C_{2v} ψ_J	ϵ_J	$M/2$ ϵ_J	C_s ψ_J	ϵ_J	$M/2$ ϵ_J	D_{2n} ψ_J	ϵ_J	$M/2$ ϵ_J
2 b ₁	-10.01	- 9.70	4 a''	- 9.78	- 9.24	2 b _{3u}	- 9.62	- 9.00
6 b ₂	-12.18	-10.58	16 a'	-11.91	-10.00	4 b _{3g}	-11.77	- 9.42
5 b ₂	-13.00	-11.70 *	15 a'	-12.92	-10.65	6 a _g	-12.90	-10.46
7 a ₁	-13.24	-11.21 *	14 a'	-13.15	-11.59	3 b _{3g}	-12.99	-11.15
1 a ₂	-13.56	-12.56	13 a'	-13.28	-12.02	4 b _{2u}	-13.37	-12.28 *
1 b ₁	-15.01	-15.18 *	3 a''	-13.56	-12.48	5 b _{1u}	-13.39	-11.69 *
4 b ₂	-15.19	-14.72 *	2 a''	-14.19	-13.60	1 a _u	-13.53	-12.33
6 a ₁	-15.20	-14.32 *	12 a'	-14.83	-13.94	1 b _{1g}	-13.60	-12.50
5 a ₁	-17.41	-18.24	1 a''	-15.11	-15.28	1 b _{2g}	-14.58	-14.25
4 a ₁	-21.82	-26.75	11 a'	-15.97	-15.87	3 b _{2u}	-15.03	-14.38
3 b ₂	-21.92	-27.59	10 a'	-17.06	-17.48	1 b _{3u}	-15.39	-15.67
3 a ₁	-25.50	-37.30	9 a'	-20.43	-23.10	5 a _g	-16.27	-16.63 *
			8 a'	-21.99	-27.68	4 b _{1u}	-16.36	-15.91 *
			7 a'	-23.36	-31.12			
			6 a'	-25.86	-38.47			

Methylsubstituierte Polyene (Fortsetzung)

Tetramethyläthylen (Forts.)			2,3-Dimethyl-1,3-butadien		
D_{2h} ψ_J	ϵ_J	$M/2$ ϵ_J	C_{2h} ψ_J	ϵ_J	ϵ_J
4 a _g	-20.32	-22.49	2 b _g	- 9.50	
2 b _{3g}	-20.94	-25.10	2 a _u	-10.83	
2 b _{2u}	-22.91	-30.04	10 a _g	-11.60	
3 b _{1u}	-23.77	-32.12	9 a _g	-12.70	
3 a _g	-26.22	-39.68	9 b _u	-13.30	
			8 a _g	-13.74	
			8 b _u	-13.75	
			1 b _g	-14.08	
			1 a _u	-14.67	
			7 b _u	-15.02	
			7 a _g	-16.34	
			6 b _u	-16.65	
			6 a _g	-18.99	
			5 a _g	-20.83	
			5 b _u	-22.76	
			4 b _u	-23.61	
			4 a _g	-25.87	

F. Polyacetylene

Acetylen			Diacetylen			Triacetylen		
D	∞^h ψ_J	$\epsilon_J^{M/2}$	D	∞^h ψ_J	$\epsilon_J^{M/2}$	D	∞^h ψ_J	$\epsilon_J^{M/2}$
1 π_u	-10.58	-10.89	1 π_g	-9.73	-9.71	2 π_u	-9.33	-9.15
	-10.58	-10.89		-9.73	-9.71		-9.33	-9.15
3 σ_g	-15.30	-13.26	1 π_u	-11.97	-12.44 *	1 π_g	-11.08	-11.26
2 σ_u	-17.24	-19.58		-11.97	-12.44 *		-11.08	-11.26
2 σ_g	-23.30	-29.64	5 σ_g	-15.80	-12.18 *	1 π_u	-12.55	-13.04 *
			4 σ_u	-16.36	-15.87		-12.55	-13.04 *
			4 σ_g	-18.85	-20.70	7 σ_g	-16.07	-11.67 *
			3 σ_u	-23.00	-27.70	6 σ_u	-16.22	-14.13
			3 σ_g	-23.88	-32.02	6 σ_g	-18.13	-17.53
						5 σ_u	-19.35	-21.25
						5 σ_g	-22.87	-26.75
						4 σ_u	-23.57	-30.32
						4 σ_g	-24.14	-32.82

3. Methylsubstituierte Acetylene

Methylacetylen			Dimethylacetylen		
C_{3v} ψ_J	SP ϵ_J	$M/2$ ϵ_J	D_{3d} ψ_J	SP ϵ_J	$M/2$ ϵ_J
2 e	-10.29 -10.29	-10.14 -10.14	2 e _u	- 9.93 - 9.93	- 9.57 - 9.57
1 e	-14.52 -14.52	-14.20 * -14.20 *	1 e _g	-14.32 -14.32	-13.56 * -13.56 *
7 a ₁	-14.79	-12.00 *	5 a _{1g}	-14.46	-11.27 *
6 a ₁	-16.51	-17.30	1 e _u	-14.79 -14.79	-14.49 -14.49
5 a ₁	-22.22	-26.34	4 a _{2u}	-15.49	-15.24
4 a ₁	-23.96	-33.05	4 a _{1g}	-21.56	-23.65
			3 a _{2u}	-23.15	-30.78
			3 a _{1g}	-24.18	-33.91

α - Parameter

α_1 (CC)		α_1 (CC) Forts.		α_2 (CH)	
M (μ)	F ^{SP} _{$\mu\mu$}	F ^K _{$\mu\mu$}	M (μ)	F ^{SP} _{$\mu\mu$}	F ^K _{$\mu\mu$}
2 $\equiv$	-16.34	-15.20	19 $\equiv$	-16.93	-16.30 *
3 $\equiv$	-16.46	-15.60	20 (3)	-17.29	-16.30 *
4 $\equiv$	-16.62	-15.75	(4)	-16.87	-16.30 *
5 $\equiv$	-16.78	-15.95	22 $\equiv$	-19.09	-19.90
6 $\equiv$	-15.74	-15.75	23 $\equiv$	-19.25	
7 $\equiv$	-16.41	-15.60	24 $\equiv$	-17.47	-18.20
8 $\equiv$	-16.51	-15.50	25 $\equiv$	-17.38	-17.60
9 $\equiv$	-16.58	-16.00			
11 $\equiv$	-16.68	-16.15			
12 $\equiv$	-16.89	-16.15 *	Brailsford/Ford		-16.33
13 $\equiv$	-16.87	-16.15 *	Murrell/Schmidt		-15.6
14 $\equiv$	-16.71	-16.00			
15 $\equiv$	-16.74	-16.05			
16 $\equiv$	-16.71	-16.05			
17 $\equiv$	-16.93	-16.30			
18 (4)	-16.74	-16.05 *			
(2)	-16.92	-16.30 *			
			1 $\equiv$	-16.10	-16.50
			2 $\equiv$	-16.23	-16.35
			3 $\equiv$ (3)	-16.24	-16.25
			(1)	-16.39	-16.10
			4 (5)	-16.24	-16.00
			(4)	-16.56	-15.85
			5 $\equiv$	-16.25	-15.80
			6 $\equiv$	-16.26	-16.40
			7 $\equiv$	-16.35	-16.10
			8 $\equiv$	-16.34	-15.90
			9 $\equiv$	-16.38	-15.65
			14 $\equiv$	-16.13	-16.25
			15 $\equiv$	-16.16	-16.25
			16 $\equiv$	-16.14	-16.25
			17 $\equiv$	-16.17	-16.25

α - Parameter (Fortsetzung)

$\alpha_2(\text{CH})$ Forts.		$\alpha_3(\text{CC}_k)$			$\alpha_3(\text{CC}_k)$ Forts.		
M (μ)	F ^{SP} _{$\mu\mu$}	F ^K _{$\mu\mu$}	F ^{SP} _{$\mu\mu$}	F ^K _{$\mu\mu$}	M (μ)	F ^{SP} _{$\mu\mu$}	F ^K _{$\mu\mu$}
18	-16.18	-16.25 *	-19.67	-19.55	21	-22.26	-22.25
19	-16.19	-16.25 *	-19.76	-19.55	22	-22.51	-23.20
20	-16.14	-16.25 *	-19.78	-19.60 *	23	-22.62	
24	-16.42	-16.50	-19.83	-19.60 *	24	-22.40	-22.30
25	-16.44	-17.00	-19.75	-19.60 *	25	-22.42	-23.25
Brailsford/Ford		-15.92	-19.85	-19.60 *			
Murrell/Schmidt		-16.4	-19.83	-19.45			
			-19.97	-19.60			
			-19.96	-19.60			
			-20.01	-19.60			
			-20.14	-19.60 *			
			-20.30	-19.60 *			
			-19.98	-19.60 *			

α - Parameter (Fortsetzung)

$\alpha_4 (CH_1)$			$\alpha_5 (\pi)$			$\alpha_5 (\pi)$ Forts.		
M (μ)	$F_{\mu\mu}^{SP}$	$F_{\mu\mu}^K$	M (μ)	$F_{\mu\mu}^{SP}$	$F_{\mu\mu}^K$	M (μ)	$F_{\mu\mu}^{SP}$	$F_{\mu\mu}^K$
$\underline{10}$	-16.26	-16.65	$\underline{10}$	-10.43	-10.50	$\underline{21}$	-10.58	-11.40
$\underline{11}$	-16.26	-16.65	$\underline{11}$	-10.45	-10.25	$\underline{22}$	-10.85	-11.40
$\underline{12}$	-16.36	-16.65	$\underline{12}$	-10.47	-10.25 *	$\underline{23}$	-10.94	
$\underline{12}$	-16.30	-16.65 *		-10.47	-10.00 *		-11.08	
$\underline{13}$	-16.39		$\underline{13}$	-10.45	-10.25 *	$\underline{24}$	-10.62	-10.80
	-16.25	-16.65 *		-10.48	-10.00 *	$\underline{25}$	-10.56	-10.25
	-16.38		$\underline{14}$	-10.50	-10.20			
$\underline{14}$	-16.27	-16.65	$\underline{15}$	-10.56	-10.00			
	-16.48	-16.65	$\underline{16}$	-10.55	-10.00			
$\underline{15}$	-16.48	-16.65	$\underline{17}$	-10.56	-10.00			
$\underline{16}$	-16.49	-16.65	$\underline{18}$	-10.60	- 9.75 *			
$\underline{17}$	-16.30	-16.65	$\underline{19}$	-10.65	- 9.50 *			
$\underline{18}$	-16.49	-16.65 *	$\underline{20}$	-10.56	-10.00 *			
$\underline{20}$	-16.32	-16.65 *						
$\underline{21}$	-16.79	-18.50						
$\underline{22}$	-16.92	-18.50						
$\underline{23}$	-17.00							
$\underline{24}$	-16.73	-18.00						

β - Parameter

$\beta_1(x, y)$	M (μ, v)	F^{SP} μv	F^K μv	F^{BF} μv	F^{MS} μv
$\beta_1(cc/cc)$	$\underline{3} \text{ (9,10) , } \underline{9}$	-1.80	-2.15	-1.31	
	$\underline{4} \text{ (1,2) , } \underline{8}$	-1.88	-2.15		
	$\underline{5} \text{ (1,2)}$	-1.98	-2.15		
	$\underline{6} \text{ (7,8)}$	-3.23	-3.25		
	$\underline{7} \text{ (1,3)}$	-2.39	-2.30		
	$\underline{17} \text{ , } \underline{18} \text{ (2,3) , } \underline{19} \text{ , } \underline{20}$	-2.12	-2.15		
$\beta_2(cc/CH)$	$\underline{2} \text{ (1,7) , } \underline{3} \text{ , } \underline{4} \text{ , } \underline{5} \text{ , } \underline{8} \text{ ,}$				
	$\underline{9} \text{ , } \underline{14} \text{ , } \underline{15} \text{ , } \underline{16} \text{ , } \underline{17} \text{ ,}$				
	$\underline{18} \text{ (2,6) , } \underline{19} \text{ , } \underline{20}$	-2.08	-2.10	-1.87	-2.3
	$\underline{24} \text{ (2,4) , } \underline{25}$	-2.08	-2.00		
	$\underline{6} \text{ (1,7)}$	-1.86	-2.05		
$\beta_3(cc/cc_k)$	$\underline{7} \text{ (1,6)}$	-2.00	-2.00		
	$\underline{11} \text{ , } \underline{12} \text{ , } \underline{13} \text{ , } \underline{14} \text{ , } \underline{15} \text{ ,}$	-1.92	-2.20		
	$\underline{16} \text{ , } \underline{18} \text{ (1,4)}$	-2.07	-2.20		
	$\underline{17} \text{ , } \underline{18} \text{ (1,2) , } \underline{19} \text{ , } \underline{20}$	-1.40	-1.90		
	$\underline{22} \text{ , } \underline{23} \text{ , } \underline{24} \text{ (1,2) , } \underline{25}$				

3 - Parameter (Fortsetzung)

$\beta_i(X, Y)$	M (μ, ν)	F ^{SP} μV	F ^K μV	F ^{BF} μV	F ^{MS} μV
$\beta_4(\text{CC}/\text{CH}_1)$	$\underline{11}, \underline{12}, \underline{13}, \underline{14}, \underline{15},$ $\underline{16}, \underline{18} (4, 5)$	-2.38	-2.00		
$\beta_5(\text{CH}/\text{CH})$	$\underline{1} (1, 2)$ $\underline{2} (1, 3), \underline{3}, \underline{4}, \underline{5}, \underline{6},$ $\underline{7}, \underline{8}, \underline{9}, \underline{14}, \underline{15}, \underline{16},$ $\underline{17}, \underline{18} (6, 7), \underline{19}, \underline{20},$ $\underline{24} (4, 5), \underline{25}$	-2.13 -2.18 -2.20	-2.20 -2.20 -2.20	-2.43 -2.43	-2.2 -2.2
$\beta_6(\text{CH}/\pi)$ *)	$\underline{14}, \underline{15}, \underline{16}, \underline{17},$ $\underline{18} (6, 15); (7, 15), \underline{19}, \underline{20},$ $\underline{24} (5, 8), \underline{25}$	$\underline{+}.78$ $\underline{+}.81$	$\underline{+}1.00$ $\underline{+}.90$		
$\beta_7(\text{CC}_K/\text{CH}_1)$	$\underline{11}, \underline{12}, \underline{13}, \underline{14}, \underline{15},$ $\underline{16}, \underline{18} (1, 5)$ $\underline{10} (1, 2), \underline{11}, \underline{12}, \underline{13},$ $\underline{14}, \underline{17}, \underline{20}$ $\underline{21} (1, 2), \underline{22}, \underline{23}, \underline{24}$	-2.43 -2.32 -1.90	-2.25 -2.25 -2.00		

β - Parameter (Fortsetzung)

$\beta_i(X, Y)$	M (μ, ν)	$F_{\mu\nu}^{SP}$	$F_{\mu\nu}^K$
$\beta_8(CH_i/CH_1)$	$\underline{10} \ (2,3), \underline{11}, \underline{12}, \underline{13},$ $\underline{14}, \underline{17}$	-2.42	-2.35
$\beta_9(\pi/\pi^*)$	$\underline{11}, \underline{12}, \underline{13}, \underline{20} \ (16,17)$ $\underline{22} \ (6,7), \underline{23}$	- .95 -1.12	-1.22 -1.23

*) *) Nach der im Text angegebenen Definition wären dies streng genommen γ - Parameter. Um nicht von der für π - LCBO - Modelle gewohnten Bezeichnung dieser Wechselwirkungsterme abweichen zu müssen, soll hier eine Ausnahme gemacht werden.

γ - Parameter

$\gamma_i(X, Y)$	M (μ, ν)	$F_{SP}^{\mu V}$	$F^K_{\mu V}$	$F_{BF}^{\mu V}$
$\gamma_1(CC/CC)_{180}$	$\underline{12}, \underline{15}, \underline{18} (2, 4), \underline{19}$ $\underline{20} (4, 5)$ $\underline{25}$	.91 .69 .41	.80 .85 * .80	-1.03
$\gamma_2(CC/CC)_{60}$	$\underline{9} (1, 2)$	-.41	-.35	
$\gamma_3(CC/CC)_0$	$\underline{7} (1, 2)$ $\underline{8} (1, 2)$ $\underline{13}, \underline{16}, \underline{18} (3, 4)$ $\underline{19}$	-1.65 -.85 -.57 -.49	-1.50 -.55 -.50 -.50 *	
$\gamma_4(CC/CH)_{180}$	$\underline{3} (4, 9), \underline{4}, \underline{5}, \underline{2}, \underline{2}$ $\underline{17}, \underline{18} (2, 12), \underline{19}, \underline{20}$	.66 .66	.85 .75	.98
$\gamma_5(CC/CH)_{120}$	$\underline{6} (2, 7), \underline{7}, \underline{8}$	.17	.35	

γ - Parameter

$\gamma_i(x, y)$	$M(\mu, \nu)$	F_{SP} μv	F_K μv	F_{BF} μv	F_{MS} μv
$\gamma_6(CC/CH)_{60}$	$\underline{\underline{3}} (6, 9), \underline{\underline{4}}, \underline{\underline{5}}, \underline{\underline{9}}$ $\underline{\underline{17}}, \underline{\underline{18}} (2, 10), \underline{\underline{19}}, \underline{\underline{20}}$	-.55 -.55	-.45 -.50	-.39	
$\gamma_7(CC/CC_K)_0$	$\underline{\underline{20}} (1, 5)$	-.58			
$\gamma_8(CC/CH_1)_{180}$	$\underline{\underline{11}}, \underline{\underline{12}}, \underline{\underline{13}}, \underline{\underline{14}}, \underline{\underline{16}},$ $\underline{\underline{17}}, \underline{\underline{18}} (3, 5), \underline{\underline{20}}$ $\underline{\underline{22}}, \underline{\underline{23}}, \underline{\underline{24}} (2, 3)$	.86 .40	.85 .55		
$\gamma_9(CC/CH_1)_0$	$\underline{\underline{11}}, \underline{\underline{12}}, \underline{\underline{13}}, \underline{\underline{14}}, \underline{\underline{15}},$ $\underline{\underline{17}}, \underline{\underline{18}} (2, 5), \underline{\underline{20}}$	-.70	-.60		
$\gamma_{10}(CH/CH)_{180}$	$\underline{\underline{2}} (1, 2), \underline{\underline{3}}, \underline{\underline{4}}, \underline{\underline{9}}$	.58	.70	.88	.8
$\gamma_{11}(CH/CH)_{120}$	$\underline{\underline{6}} (1, 3)$ $\underline{\underline{7}} (5, 8)$ $\underline{\underline{8}} (6, 10)$	.39 .33 .21	.25 .30 .30		

γ - Parameter

$\gamma_i (X, Y)$	M (μ, ν)	F_{SP} μV	F_K μV	F_{BF} μV	F_{MS} μV
$\gamma_{12} (CH/CH)_0$	$\underline{2} \ (1,4) , \underline{3} , \underline{2}$ $\underline{4} \ (4,5)$	$-.70$ $-.78$	$-.50$ $-.50$	$-.73$	$-.5$
$\gamma_{13} (CH/CH)_0$	$\underline{6} \ (1,2)$ $\underline{7} \ (6,7)$ $\underline{8} \ (6,12)$	$-.78$ $-.93$ -1.13	$-.95$ $-.80$ $-.80$		
$\gamma_{14} (CH/CC)_K 120$	$\underline{14} , \underline{15} , \underline{16} , \underline{17} ,$ $\underline{18} \ (1,6) , \underline{19}$	$.15$	$.25$		
$\gamma_{15} (CH/CC)_K 0$	$\underline{11} , \underline{12} , \underline{13}$ $\underline{14} , \underline{15} , \underline{16} , \underline{17} ,$ $\underline{18} \ (1,12) , \underline{19}$ $\underline{24} \ (1,4) , \underline{25}$	$-.83$ $-.89$ $-.15$	$-.80$ $-.80$ $-.40$		
$\gamma_{16} (CH/CH)_1 180$	$\underline{14} , \underline{15} , \underline{16} , \underline{18} \ (5,13)$	$.58$	$.70$		

γ - Parameter

$\gamma_i(x, y)$	M (μ, ν)	$F_{SP}^{\mu\nu}$	$F_{PK}^{\mu\nu}$
$\gamma_{17}(CH/CH_1)_{60}$	$14, \underline{15}, \underline{16}, \underline{18} (5, 8)$	-.68	-.45
$\gamma_{18}(CH/\pi)$	$20 (14, 16); (15, 16)$	+.25	
$\gamma_{19}(CC_K/CC_K)$	$11, \underline{12}, \underline{13}$ $20 (1, 2)$ $22, \underline{23}$	.42 .35 -.10	.05 -.75
$\gamma_{20}(CC_K/CH_1)$	$11, \underline{12}, \underline{13}$	-.84	
$\gamma_{21}(CH_1/CH_1)_{180}$	$10 (2, 3), \underline{11}, \underline{12}, \underline{13},$ $\underline{14}, \underline{15}$ $21 (2, 3)$	.77 .45	.85 .35
$\gamma_{22}(CH_1/CH_1)_{180L}$	$11, \underline{12}, \underline{13}$	.53	.25
$\gamma_{23}(CH_1/CH_1)_0$	$10 (2, 4), \underline{11}, \underline{12}, \underline{13},$ $\underline{14}, \underline{16}$	-.80	-.75

δ- Parameter

$\delta_i (X, Y)$	M (μ, ν)	$F^{SP}_{\mu V}$	$F^K_{\mu V}$	$F^{BF}_{\mu V}$	$F^{MS}_{\mu V}$
$\delta_1 (CC/CC)$	$\underline{9} \ (1, 3)$	-.23	-.15		
$\delta_2 (CC/CH)$	$\underline{16}, \underline{18} \ (3, 13), \underline{19}, \underline{20}$	-.40	-.15		
$\delta_3 (CH/CH)$	$\underline{2} \ (5, 6), \underline{4}, \underline{5}, \underline{9}$ $\underline{17}, \underline{18} \ (6, 10), \underline{19}$	-.61 -.48	-.40 -.35	-.36	-1.5
$\delta_4 (CH/CH)$	$\underline{7} \ (5, 6)$ $\underline{8} \ (6, 13)$	-.48 -.27	-.35 -.35		
$\delta_5 (CH/CH)$	$\underline{2} \ (3, 4), \underline{4}, \underline{5}, \underline{9}$ $\underline{17}, \underline{18} \ (12, 14), \underline{19}$	-.14 -.13	-.25 -.10		
$\delta_6 (CH/CH)$	$\underline{17}, \underline{18} \ (6, 11), \underline{19}$	-.15	-.15		
$\delta_7 (CH/CH)$	$\underline{3} \ (4, 5), \underline{4}, \underline{5}, \underline{9}$	.06	.15		

δ - Parameter

$\delta_i(x, y)$	M (μ, ν)	$F_{SP}^{\mu\nu}$	$F_K^{\mu\nu}$	$F_{BF}^{\mu\nu}$	$F_{MS}^{\mu\nu}$
$\delta_8(CH/CH)$	$\underline{14}, \underline{15}, \underline{17}, \underline{18} \text{ (5,14)}$	-.64	-.40		
$\delta_9(CH/CH)$	$\underline{11}, \underline{12}, \underline{13}$	-.58			
$\delta_{10}(CH/CH)$	$\underline{3} \text{ (5,8)}, \underline{4}, \underline{5}$ $\underline{17}, \underline{18} \text{ (6,11)}, \underline{19}$	-.19 -.15		-.26	-.7

ϵ - Parameter

$\epsilon_i(X, Y)$	$M(\mu,)$	F_{μ}^{SP}	F_{μ}^K
$\epsilon_1(CH/CH)$	$\underline{\underline{16}}, \underline{\underline{18}} (12, 13), \underline{\underline{19}}$	-1.39	-.95

Parameteroptimisierung

α_1 (CC)					
M	A, B 1	C 1	A, B, C 2	F^K $\mu\mu$	
2 =	-15.70		-15.33	-15.21	-15.20
3 =	-15.70		-16.65	-15.62	-15.60
4 =	-15.70		-15.71	-15.73	-15.75
5 =	-15.70		-15.90	-15.93	-15.95
6 =		-15.70	-15.76	-15.77	-15.75
7 =		-15.70	-15.59	-15.58	-15.60
8 =		-15.70	-15.51	-15.50	-15.50
9 =		-15.70	-15.94	-15.98	-16.00
M	D, E 1	D, E 2	F^K $\mu\mu$		
11 =	-15.70	-16.00	-16.16	-16.15	-16.15
14 =	-15.70	-16.00	-16.01	-16.00	-16.00
15 =		-16.00	-16.03	-16.05	-16.05
16 =		-16.00	-16.08	-16.05	-16.05
17 =		-16.00	-16.28	-16.30	-16.30

$\alpha_1(\text{CC})$ Forts.					
M	F 1	F, G 2	F, G 3	$F^K_{\mu\mu}$	
22 $\underline{\underline{=}}$	-19.00	-19.98	-19.80	-19.88	-19.90
24 $\underline{\underline{=}}$		-18.50	-18.20	-18.22	-18.20
25 $\underline{\underline{=}}$		-17.50	-17.60	-17.61	-17.60
$\alpha_2(\text{CH})$					
M	A, B 1	C 1	A, B, C 2	$F^K_{\mu\mu}$	
1 $\underline{\underline{=}}$	-16.50	-16.50	-16.50	-16.50	-16.50
2 $\underline{\underline{=}}$	-16.30	-16.33	-16.33	-16.35	-16.35
3 $\underline{\underline{=}}$ (3)	-16.15	-16.22	-16.22	-16.23	-16.25
(1)	-16.15	-16.08	-16.08	-16.09	-16.10
4 $\underline{\underline{=}}$ (5)	-16.00	-15.96	-15.96	-15.98	-16.00
(4)	-16.00	-15.85	-15.85	-15.85	-15.85
5 $\underline{\underline{=}}$	-15.85	-15.80	-15.80	-15.79	-15.80

Parameteroptimisierung (Fortsetzung)

α_2 (CH) Forts.					
M	A, B 1	C 1	A, B, C 2	F^K $\mu\mu$	
6 =		-16.40	-16.40	-16.40	-16.40
7 =		-16.05	-16.09	-16.09	-16.10
8 =		-15.80	-15.90	-15.90	-15.90
9 =		-15.80	-15.68	-15.68	-15.65
M	D, E 1	D, E 2		F^K $\mu\mu$	
14 =	-16.20	-16.20	-16.24		
15 =	-16.37	-16.20	-16.26		
16 =		-16.20	-16.26		
17 =		-16.20	-16.20		
M	F 1	F, G 2	F, G 3	F^K $\mu\mu$	
24 =		-17.00	-16.51	-16.50	-16.50
25 =		-17.00	-17.00	-17.00	-17.00

$\alpha_3 (CC_k)$				
M	D, E 1	D, E 2		F ^K $\mu\mu$
<u>10</u>	-19.00	-19.51	-19.55	-19.55
<u>11</u>	-19.00	-19.47	-19.53	-19.55
<u>14</u>	-19.00	-19.21	-19.44	-19.45
<u>15</u>			-19.64	-19.60
<u>16</u>			-19.46	-19.60
<u>17</u>			-19.61	-19.60
M	F 1	F, G 2	F, G 3	F ^K $\mu\mu$
<u>21</u>	-22.40	-22.40	-22.30	-22.25
<u>22</u>	-23.40	-23.40	-23.20	-23.20
<u>24</u>		-22.80	-22.30	-22.30
<u>25</u>		-22.80	-23.20	-23.25

Parameteroptimisierung (Fortsetzung)

$\alpha_4(\text{CH}_1)$					
M	D, E 1	D, E 2			$P^K_{\mu\mu}$
<u>10</u>	-16.45	-16.61	-16.62		-16.65
<u>11</u>	-16.45	-16.70	-16.66		-16.65
<u>14</u>	-16.45	-16.60	-16.66		-16.65
<u>15</u>		-16.60	-16.40		-16.65
<u>16</u>		-16.60	-16.65		-16.65
<u>17</u>		-16.60	-16.67		-16.65
M	F 1	F, G 2	F, G 3		$P^K_{\mu\mu}$
<u>21</u>	-18.50	-18.50	-18.43	-18.50	-18.50
<u>22</u>	-18.50	-18.43	-18.55	-18.50	-18.50
<u>24</u>		-18.50	-17.94	-18.00	-18.00

Parameteroptimisierung (Fortsetzung)

$\alpha_5(\pi)$					
M	D, E 1	D, E 2			F ^K $\mu\mu$
<u>10</u>	-10.51	-10.51	-10.51		-10.50
<u>11</u>	-10.00	-10.20	-10.24		-10.25
<u>14</u>	-10.00	-10.20	-10.17		-10.20
<u>15</u>		-10.20	- 9.99		-10.00
<u>16</u>		-10.20	- 9.93		-10.00
<u>17</u>		-10.20	- 9.98		-10.00
M	F 1	F, G 2	F, G 3		F ^K $\mu\mu$
<u>21</u>	-11.40	-11.40	-11.40	-11.40	-11.40
<u>22</u>	-11.40	-11.40	-11.40	-11.40	-11.40
<u>24</u>		-10.80	-10.78	-10.80	-10.80
<u>25</u>		-10.80	-10.30	-10.20	-10.25

Parameteroptimisierung (Fortsetzung)

$\beta_i(X, Y)$	A, B 1	C 1	A, B, C 2	$F_{\mu\nu}^K$
$\beta_1(CC/CC)$	-2.15	-2.15	-2.18	-2.15
$\beta_2(CC/CH)$		-3.30	-3.23	-2.30
$\beta_3(CC/CH)$		-2.15	-2.30	-2.30
$\beta_4(CC/CH)$	-2.15	-2.15	-2.10	-2.10
$\beta_5(CH/CH)$	-2.15	-2.15	-2.03	-2.05
		-2.15	-1.99	-2.00
		-2.15	-2.22	-2.20
$\beta_i(X, Y)$	D, E 1	D, E 2		$F_{\mu\nu}^K$
$\beta_1(CC/CC)$	-2.10	-2.20	-2.16	-2.15
$\beta_2(CC/CH)$	-1.90	-2.20	-2.15	-2.15
$\beta_3(CC/CC_k)$	-2.10	-2.20	-2.20	-2.20
$\beta_4(CC/CH_i)$	-2.20	-2.00	-2.00	-2.00
$\beta_5(CH/CH)$	-2.20	-2.20	-2.31	-2.20
$\beta_6(CH/\pi)$	$\pm .80$	$\pm .80$	$\pm .98$	± 1.00
$\beta_7(CC_k/CH_i)$	-1.90	-2.20	-2.26	-2.25
$\beta_8(CH_i/CH_i)$	-2.20	-2.40	-2.35	-2.35
$\beta_9(\pi/\pi)$	-1.20	-1.22	-1.22	-1.22

$\beta_1(X, Y)$	F 1	F, G 2	F, G 3	F_K μV
$\beta_2(CC/CH)$		-2.00	-2.00	-2.00
$\beta_3(CC/CC_K)$	-1.85	-1.97	-1.99	-1.90
$\beta_5(CH/CH)$		-2.05	-1.95	-2.20
$\beta_6(CH/\pi)$		-2.20	-2.20*	-2.20
$\beta_7(CC_K/CH_1)$		+1.00	+ .90	+ .90
$\beta_9(\pi/\pi)$	-1.85	-1.99	-2.00	-2.00
	-1.22	-1.23	-1.23	-1.23
$\gamma_1(X, Y)$	A, B 1	C 1	A, B, C 2	F_K μV
$\gamma_2(CC/CC)_{60}$		- .40	- .35	- .35
$\gamma_3(CC/CC)_0$		- .90	- .56	- .55
$\gamma_4(CC/CH)_{180}$	.73	-1.60	-1.50	-1.50
$\gamma_5(CC/CH)_{120}$		.73	.86	.85
$\gamma_6(CC/CH)_{60}$	- .47	.33	.34	.35
	- .40	- .47	- .44	- .45

Parameteroptimisierung (Fortsetzung)

$V_i(X, Y)$	A, B 1	C 1	A, B, C 1	$F_{\mu V}^K$
$V_{10}(CH/CH)_{180}$	.73	.73	.73	.70
$V_{11}(CH/CH)_{120}$		.33	.31	.30
$V_{12}(CH/CH)_{60}$		.33	.26	.25
$V_{13}(CH/CH)_0$	-.47	-.48	-.50	-.50
			-.83	-.80
			-.87	-.95
$V_i(X, Y)$	D, E 1	D, E 2		$F_{\mu V}^K$
$V_1(CC/CC)_{180}$		.80		.80
$V_3(CC/CC)_0$		-.50		-.50
$V_2(CC/CH)_{180}$		.75		.75
$V_6(CC/CH)_{60}$		-.50		-.50
$V_8(CC/CH_1)_{180}$	1.10	.80		.85
$V_9(CC/CH_1)_0$	-.60	-.55		-.60
$V_{14}(CH/CC)_{120}$	.35	.30		.25
$V_{15}(CH/CC)_0$	-.60	-.80		-.80
$V_{16}(CH/CH_1)_{180}$	.85	.75		.70
$V_{17}(CH/CH_1)_{60}$	-.40	-.50		-.45

Parameteroptimisierung (Fortsetzung)

$\gamma_i(X, Y)$	D, E 1	D, E 2	F, G 3	$F_{\mu V}^K$
$\gamma_{19}(CC_k/CC_k)$	.40	.10	.78	.05
$\gamma_{21}(CH_1/CH_1)_{180}$	1.10	.80	.53	.85
$\gamma_{22}(CH_1/CH_1)_{180L}$	.50	.30	-.40	.25
$\gamma_{23}(CH_1/CH_1)_O$	-.60	-.80	-.73	-.75
$\gamma_i(X, Y)$	F 1	F, G 2	F, G 3	$F_{\mu V}^K$
$\gamma_1(CC/CC)'$	.45	.50	.70	.80
$\gamma_8(CC/CH_1)'$	.48	.50	.55	.55
$\gamma_{15}(CH/CC_k)'$		-.30	-.40	-.40
$\gamma_{19}(CC_k/CC_k)'$	.45	-.30	-.70	-.75
$\gamma_{21}(CH_1/CH_1)'$	.45	.50	.40	.35

Parameteroptimisierung (Fortsetzung)

$\delta_i(X, Y)$	A, B 1	C 1	A, B, C 2	F_K^K μV
$\delta_1(CC/CC)$		.00	-.10	-.15
$\delta_3(CH/CH)$	-.50	-.50	-.40	-.40
$\delta_4(CH/CH)$		.00	-.30	-.35
$\delta_5(CH/CH)$	-.25	-.25	-.30	-.25
$\delta_6(CH/CH)$	.15	.15	.20	.15
$\delta_i(X, Y)$	D, E 1	D, E 2		F_K^K μV
$\delta_2(CC/CH)$		-.20		-.15
$\delta_3(CH/CH)$		-.40		-.55
$\delta_5(CH/CH)$		.00		-.10
$\delta_7(CH/CH)$		.00		.15
$\delta_8(CH/CH)$	-.10	-.35		-.40
$\epsilon_i(X, Y)$	D, E 1	D, E 2		F_K^K μV
$\epsilon_1(CH/CH)$		-1.00	-.94	-.95

VII. FIGUREN

Figur 1

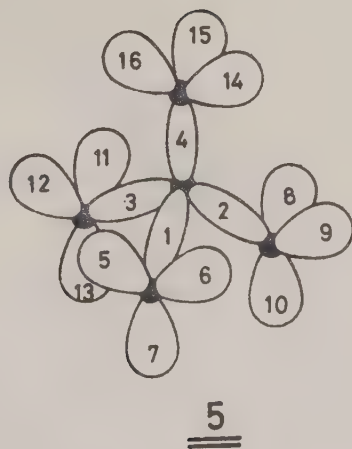
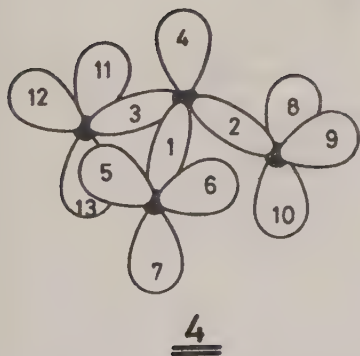
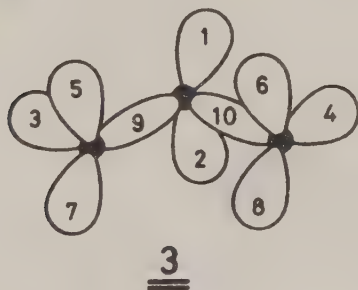
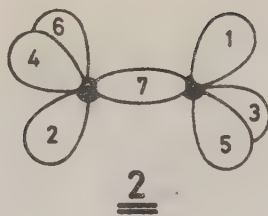
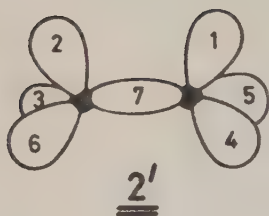
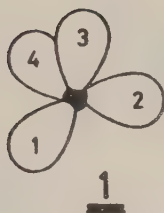
Orbitalnumerierung einiger ausgewählter Verbindungen.

Figur 2

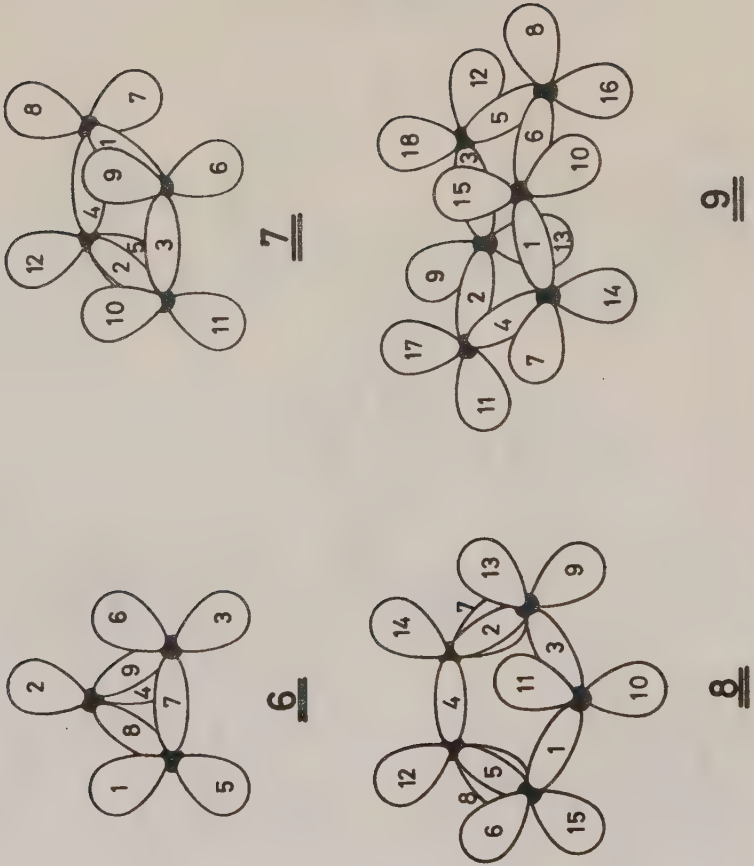
Korrelation von vertikalen Ionisationspotentialen $I_{\text{vert},J}$ der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit den entsprechenden negativen Orbitalenergien $-\epsilon_J^{\text{KOOPMANS}}$ des "Koopmans-Modelles"

Figur 3

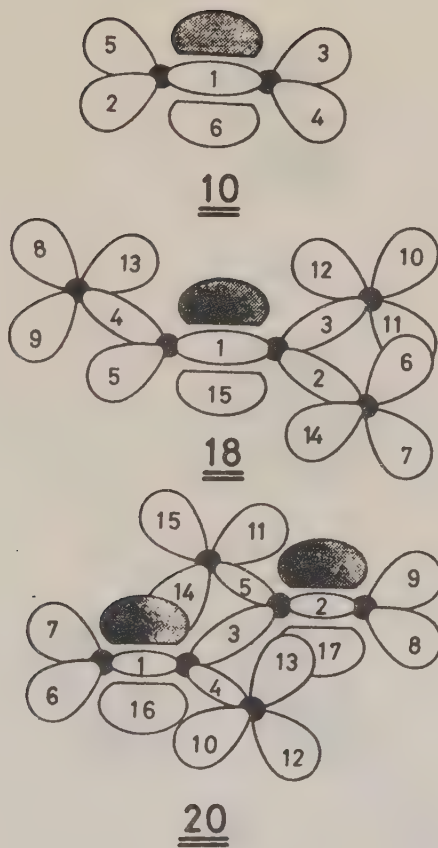
Korrelation von Ausserdiagonalelementen der SPINDO-Fock-Matrix $F_{\mu\nu}^{\text{SP}}$ von lokalisierten Orbitalen mit den aus dem Optimisierungsverfahren gewonnenen Parametern $F_{\mu\nu}^{\text{K}}$.



Figur 1a



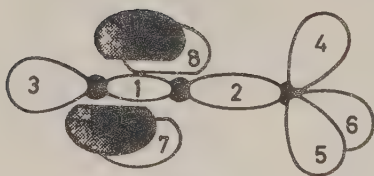
Figur 1b



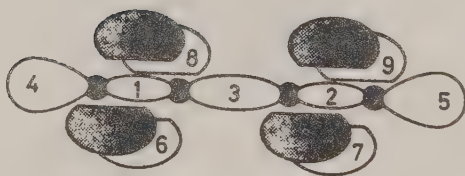
Figur 1c



21



24

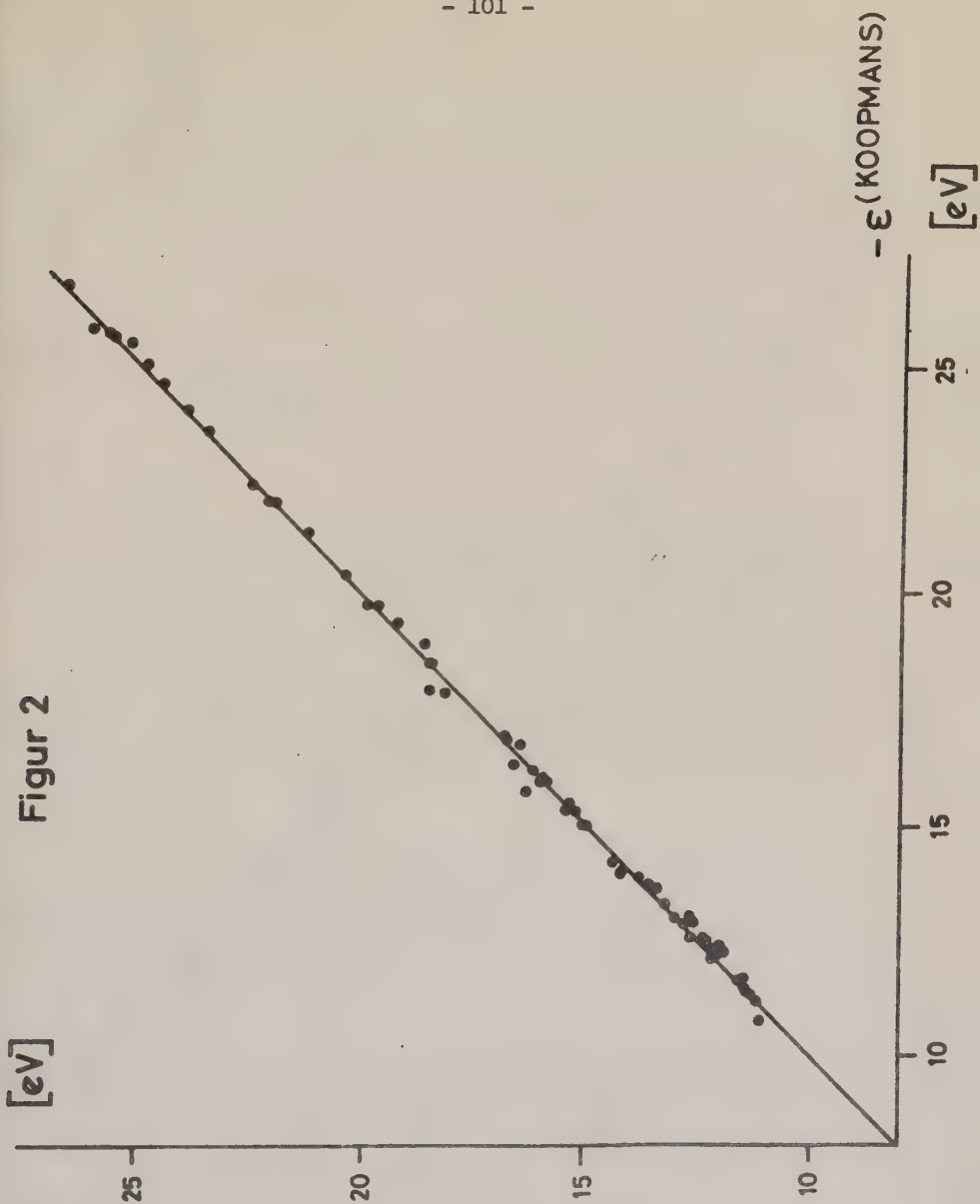


22

Figur 1d

IP_{vert} [eV]

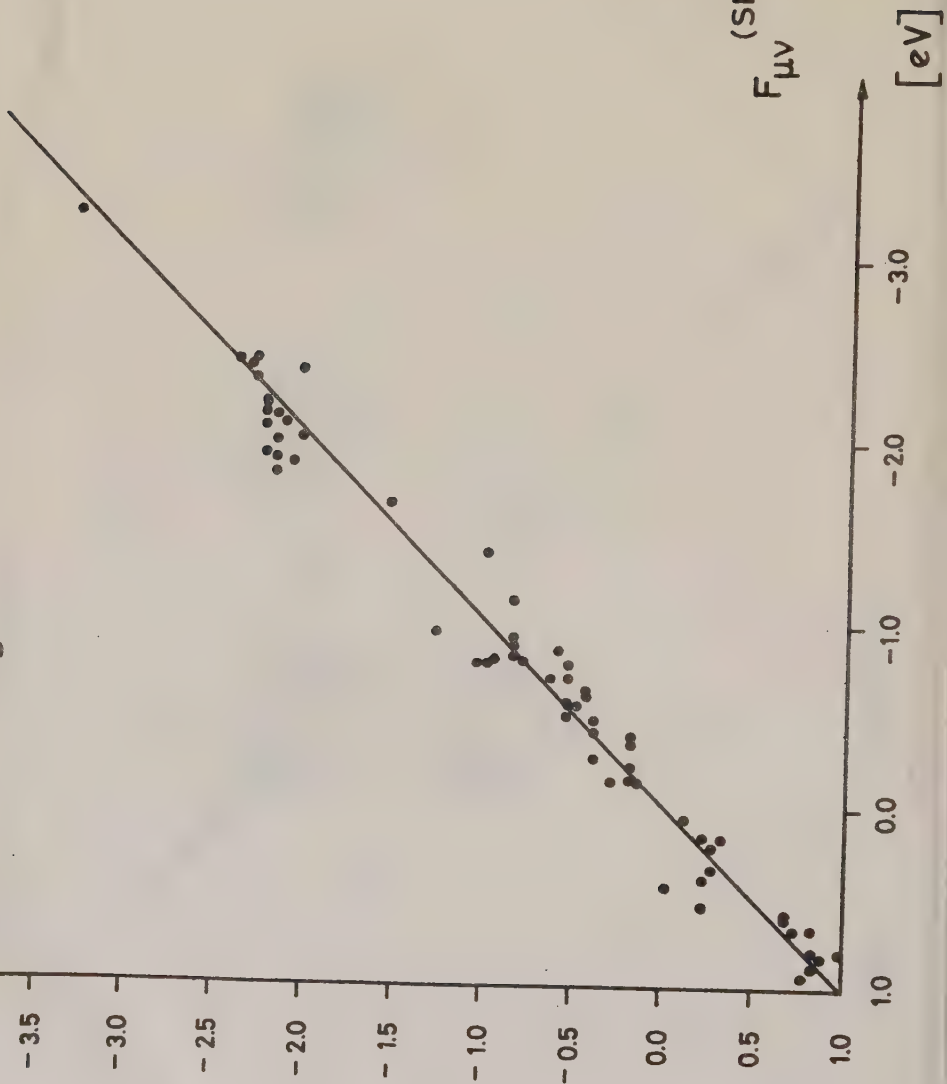
Figur 2



$F_{\mu\nu}$

[eV]

Figur 3



VIII. ANHANG

- I. " THE IONISATIONS POTENTIALS OF BUTADIENE , HEXATRIENE
AND THEIR METHYL DERIVATIVES : EVIDENCE FOR THROUGH
SPACE INTERACTION BETWEEN DOUBLE BOND π - ORBITALS
AND NON-BONDED PSEUDO- π ORBITALS OF METHYL GROUPS ? "

Michael Beez , Gerhard Bieri , Hans Bock and Edgar
Heilbronner

Helvetica Chimica Acta 56 (3) 1028 (1973)

- II. " ELECTRONIC STATES OF 1,5-CYCLOOCTADIYNE RADICAL
CATION AND OF RELATED SYSTEMS : THE ELECTRONIC
STRUCTURE OF CIS-BENT CARBON-CARBON TRIPLE BONDS "

Gerhard Bieri , Edgar Heilbronner , Else Kloster-Jensen
Andreas Schmelzer and Jakob Wirz

Helvetica Chimica Acta 57 (5) 1265 (1974)

**97. The Ionization Potentials of Butadiene, Hexatriene,
and their Methyl Derivatives:**

**Evidence for Through Space Interaction between Double Bond
 π -Orbitals and Non-Bonded Pseudo- π Orbitals of Methyl Groups?¹⁾**

by **Michael Beez, Gerhard Bierl, Hans Bock and Edgar Hellbronner**

Chemische Institute der Universität Frankfurt and

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel

(12. II. 73)

Summary. It is shown that the correlation of the π -ionization potentials of ethylene (1), butadiene (2) and *trans*-1,3,5-hexatriene (4) favours the orbital sequence π, π, σ in butadiene and π, π, σ, π in the hexatriene in excellent agreement with the results of SPINDX calculations. Within the experimental error the π -ionization potentials of *cis*-1,3,5-hexatriene (3) and *trans*-

¹⁾ Part 48 of 'Applications of Photoelectron Spectroscopy' and Part XX of 'Photoelectron Spectra and Molecular Properties'. Parts 47 and XIX: [1].

1,3,5-hexatriene (**4**) are the same. Methyl-substitution of **2** lowers the π -ionization potentials $I_1(\pi)$ and $I_2(\pi)$. For 1 and/or 4 substitution the difference $I_2(\pi) - I_1(\pi)$ remains constant (≈ 2.5 eV). On the other hand 2 and/or 3 substitution leads to a smaller gap of $I_2(\pi) - I_1(\pi) \approx 1.6$ to 2.0 eV without changing the mean π -ionization potential $\bar{I}(\pi)$ relative to the corresponding 1,4 substituted derivatives. This result is rationalized in terms of a through space interaction between double bond π -orbitals and non-bonded pseudo- π -orbitals of the substituting methyl groups.

The reduced split $I_2(\pi) - I_1(\pi)$ in cyclopentadiene is attributed to hyperconjugation across the methylene group.

It is well established that the first band in the photoelectron (PE.) spectrum of ethylene (**1**) is due to the ejection of an electron from the π -orbital $1b_{1u}(\pi)$; $I(\pi)^2 = 10.51$ eV [2a, 3]. For butadiene (**2**) the assignment is perhaps not as uniquely determined as for **1**, but the majority of the evidence indicates that the first two PE.-bands correspond to an ionization process in which the photoelectron vacates one of the π -orbitals $1b_g(\pi)$ or $1a_u(\pi)$ ($I_1(\pi) = 9.03$ eV; $I_2(\pi) = 11.46$ eV)² [2b, 4, 5, 6]). The analysis of the vibrational fine structure of the bands in the PE.-spectrum of **2** is not fully conclusive, but suggests the assumed orbital sequence π, π, σ [2b]. A study of the PE.-spectra of fluorinated derivatives of **2** [5] was originally thought to indicate the sequence π, σ, π but a reexamination seems also to favour π, π, σ [7]. *Ab initio* calculations of the electronic structure of **2** clearly indicate the sequence π, π, σ [8], in contrast to semi-empirical SCF-treatments (such as MINDO/2 [9]), which yield π, σ, π . However, the latter type of model has been parametrized to reproduce thermochemical properties (i.e. all-electron properties) of neutral molecules and is known to predict systematically σ -orbitals lying too high. Consequently the relative orbital sequence of π - and σ -orbitals derived from such models is of little relevance. On the other hand, the SPINDO-model proposed by Fridh, Asbrink & Lindholm [10], which has been parametrized to reproduce PE.-spectroscopic ionization potentials, gives the sequence π, π, σ [11] in agreement with the *ab initio* results. In our opinion, the strongest support for the correctness of the sequence π, π, σ is derived from the correlation of the band positions $I_1(\pi)$, $I_2(\pi)$ of **2** with those observed for the π -bands in the PE.-spectra of other π -systems (e.g. [12]) in particular with those of *cis*- and *trans*-1,3,5-hexatriene (**3**, **4**, see below).

In the present paper we shall be concerned with three problems:

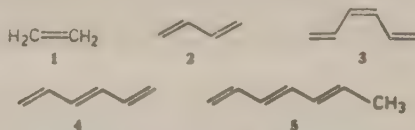
- a) the interpretation of the PE.-spectra of *cis*- and *trans*-1,3,5-hexatriene and of *all-trans*-1,3,5-heptatriene;
- b) the influence of methyl substitution on the π -band positions in the PE.-spectrum of butadiene, and
- c) the PE.-spectrum of cyclopentadiene.

Problem b) has recently been discussed by Sustmann & Schubert [6]. While we agree with them as far as the experimental data are concerned, our theoretical interpretation of the results differs sufficiently from theirs to justify the present reexamination.

²) All ionization potentials I mentioned in the text refer to the position of the PE. band maximum. To a first approximation they are identical with the corresponding vertical ionization potential I_v (see tables).

³) For internal consistency all values quoted are those determined in the course of this work. They only differ marginally from values obtained by other authors.

The PE.-Spectra of *cis*- and *trans*-1,3,5-Hexatriene. Fig. 1a, 1b and 2 show the PE.-spectra of *cis*-1,3,5-hexatriene (3), *trans*-1,3,5-hexatriene (4) and of *all-trans*-1,3,5-heptatriene (5)⁴. The relevant data are assembled in Tab. 1.



No doubt, the most striking feature is that the first pair of bands in the PE.-spectra of 3 and 4, which are associated respectively with electron ejection from $2b_1(\pi)$ and $1a_2(\pi)$ of 3 (symmetry C_{2v}) or $2a_u(\pi)$ and $1b_g(\pi)$ of 4 (symmetry C_{2h}), are almost identical, both with respect to position and to vibrational fine structure, within the limits of error of measurement.

For this reason the samples of 3 and 4 used in our experiments have been carefully identified by their IR.- and UV.-spectra, which are in complete agreement with those given in the literature

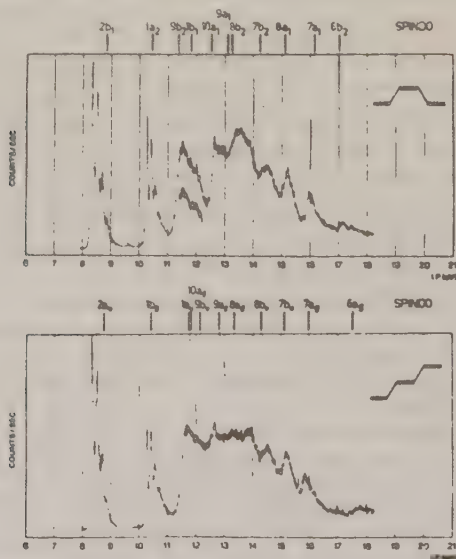
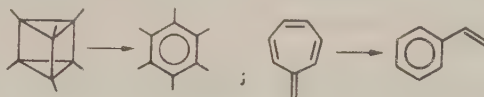


Fig. 1. PE.-spectra of *cis*-1,3,5-hexatriene (3) and *trans*-1,3,5-hexatriene (4). The vertical bars above the spectra correspond to the ionization potentials calculated by the SPINDO-method [10].

⁴ We wish to thank Dr. K. Egger (Monsanto Research, Zürich) for the gift of a sample.

for pure **3** and **4** [13]. Furthermore, the gas-chromatograms of our samples indicate that the sample of **3** does not contain more than 0.9% of **4** and the sample of **4** not more than 1.1% of **3**.

In this connection it should be borne in mind that under the conditions prevailing in the spectrometer, **3** could in principle isomerize to the more stable **4**. Indeed, we have observed such isomerizations in previous instances, the most striking being the isomerization of hexamethylprismane to hexamethylbenzene and that of heptafulvene to styrene [14]:



However, we do not believe that such is the case in our experiment and we are convinced that the PE-spectra shown in Fig. 1 are indeed those of pure **3** and **4**. This is supported by the observation that using different samples at different times the spectra are fully reproducible, within the limits of error, in particular in the range above 12 eV, where they strongly differ. Finally, the results of the SPINDO [10] calculations for **3** and **4**, which will be discussed below, are essentially in complete agreement with observation, as indicated in Fig. 1.

The position of the third band corresponding to the ejection of an electron from the lowest π -orbital $1b_1(\pi)$ of **3** or $1a_u(\pi)$ of **4** is uncertain, as it coincides with the onset of the band system associated with the σ -orbitals. From the analysis to be

Table 1. Vertical ionization potentials $I_{v,j}$ of *cis*-1,3,5-hexatriene (**3**), *trans*-1,3,5-hexatriene (**4**) and all-*trans*-1,3,5-heptatriene (**5**)

All values are given in eV. ψ_j : molecular orbitals. The assignment of the σ -orbitals of **3** and **4** is that obtained from the SPINDO calculation [10], as shown in Fig. 1. ϵ_j : SPINDO orbital energies.

	3 (C_{2v})			4 (C_{2h})			5	
	ψ_j	$I_{v,j}$	$-\epsilon_j$	ψ_j	$I_{v,j}$	$-\epsilon_j$	$I_{v,j}$	[^a]
π	$2b_1$	8.32	8.88	$2a_u$	8.29	8.89	8.07	1
π	$1a_2$	10.27	10.51	$1b_g$	10.26	10.55	10.07	2
	$9b_2$	11.5	11.43	$10a_g$	11.6	11.86 ^c	?	
π	$1b_1$	(11.9) ^b	11.81	$1a_u$	(11.9) ^b	11.81 ^c	11.56	3
	$10a_1$	12.6	12.61	$9b_u$	12.6	12.23	12.4	4
	$9a_1$	13.4	13.18	$9a_g$	13.3	12.93	13.0	5
	$8b_2$	13.5	13.38	$8a_g$	13.9	13.58	14.1	6
	$7b_2$	14.5	14.29	$8b_u$	14.5	14.38	15.5	7
	$8a_1$	15.2	15.17	$7b_u$	15.2	15.18	17.8	8
	$7a_1$	16.0	16.29	$7a_g$	15.9	16.12		
	$6b_2$	17.2	16.98	$6a_g$	17.8	17.60		
			d)			e)		

^a) Number of PE-band in Fig. 2.

^b) Value uncertain, due to overlapping bands (see Fig. 1).

^c) These orbital energies are interchanged, relative to the corresponding band positions (see Fig. 1).

^d) Further orbitals: $6a_1$, 18.75; $5b_2$, 19.20; $5a_1$, 22.49; $4b_2$, 23.90; $4a_1$, 25.21.

^e) Further orbitals: $6b_u$, 18.12; $5b_u$, 19.36; $5a_g$, 22.46; $4b_u$, 24.05; $4a_g$, 24.12.

described below we situate the third π -band in both cases near 11.9 eV. This means that the orbital sequence in **3** and **4** is π, π, σ, π (counting from the HOMO downwards) in analogy with what has been observed for fulvene [15] and for benzene [16], where the two highest occupied orbitals are degenerate.

In view of the similarity in the π -band positions observed for **3** and **4** we shall restrict the following discussion to **4**. The same arguments apply to **3**, except for a trivial change in the symmetry labels. The orbital correlation diagram for **1**, **2** and **4** is shown in Fig. 3.

Molecular Orbital Model. For qualitative or semiquantitative discussions it is of advantage to use simple molecular orbital models of the *Hückel*-type, such as the LCAO approximation

$$\psi = \sum_{\mu=1}^{2N} c_{\mu} \phi_{\mu} \quad (1)$$

N being the number of double bonds in the polyene. An alternative but completely equivalent way of writing orbital (1) is

$$\psi = \sum_{j=1}^N (C_j \pi_j + C_j^* \pi_j^*) \quad (2)$$

where π_j and π_j^* are the bonding and antibonding two-centre π -orbitals associated with the double bond j :

$$\begin{aligned} \pi_j &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{2j-1} + \phi_{2j}), \\ \pi_j^* &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{2j-1} - \phi_{2j}). \end{aligned} \quad (3)$$

It is a well known fact that the *Hückel* LCAO approximation (1) exaggerates electron delocalization in polyenic systems, which in terms of (2) corresponds to an overemphasis of the contribution of the antibonding two-centre π -orbitals π_j^* . An obvious consequence of this is that the mean orbital energy

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \varepsilon_j \quad (4)$$

of the N bonding molecular orbitals $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N$ is stabilized, i.e. shifts to lower (more negative) values, as N increases. Making use of *Koopmans'* theorem, i.e.

$$\begin{aligned} \varepsilon_j &= -I_j(\pi) \\ \bar{\varepsilon} &= -\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N I_j(\pi) = -\overline{I(\pi)} \end{aligned} \quad (5)$$

we therefore expect that the mean ionization potential $\overline{I(\pi)}$ increases with increasing N . However, as shown for **1**, **2** and **4**, this is not the case ($\Delta I(\pi) \neq$ change in $\overline{I(\pi)}$):

	N	$\bar{\epsilon}$	$\overline{I(\pi)}_{\text{pred.}}^a$	$\overline{I(\pi)}_{\text{obs.}}$
1	1	$\alpha + 1.000\beta$	0.00 eV	0.00 eV
2	2	$\alpha + 1.118\beta$	+0.32 eV	-0.27 eV
4	3	$\alpha + 1.165\beta$	+0.45 eV	-0.36 eV

a) Calculated with $\beta = -2.70$ eV, obtained from a regression analysis of PE-data vs. HMO orbital energies.

Indeed the observed trend of $\overline{I(\pi)}$ has the opposite sign from that demanded by an LCAO treatment. Within the chosen model (2), the best approximation of the observed behaviour is obtained by neglecting the interaction with antibonding π_j^* -orbitals, i.e. setting $C_j^* = 0$ in expression (2). This leads to the LCBO model characterized by

$$\psi = \sum_{j=1}^N C_j \pi_j \quad (7)$$

which makes $\overline{I(\pi)}$ independent of N. To apply the LCBO model (7) in practice we have to define the following matrix elements with respect to the hamiltonian $\mathcal{H}$ of the polyene π -system:

$$A_j = \langle \pi_j | \mathcal{H} | \pi_j \rangle \quad B_{ij} = \langle \pi_i | \mathcal{H} | \pi_j \rangle \quad (8)$$

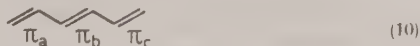
The model is easy to parametrize (e.g. [17]), if one uses experimentally observed π -ionization potentials $I_j(\pi)$ of reference systems and *Koopmans'* theorem (5).

LCBO-Model of Ethylene, Butadiene and Hexatriene. From the PE-spectrum of **1** we obtain $A = -10.51$ eV, i.e. the π -orbital energy of a single 'unperturbed' π -bond. In **2**, the two π -orbitals π_a and π_b are symmetry equivalent, which demands $A_a = A_b = -\overline{I(\pi)} = -10.24_8$ eV. Thus, replacing a CH- by a CC- σ -orbital has lead to a destabilization of $A_a - A = \delta A = +0.26_8$ eV. The energy split $\epsilon_1 - \epsilon_2 = I_2(\pi) - I_1(\pi)$ between the orbital energies associated with the two LCBO-molecular orbitals

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_a + \pi_b) \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\pi_a - \pi_b) \quad (9)$$

is found to be 2.43 eV. As $\epsilon_1 = A_a - B_{ab}$ and $\epsilon_2 = A_a + B_{ab}$ we obtain $B_{ab} = -1.21_5$ eV, the negative sign corresponding to overlap controlled through-space interaction.

The usefulness of this very simple approximation can be demonstrated by calculating expectation values for *trans*-1,3,5-hexatriene (**4**) and by comparing them to those observed. We number the π -orbitals in **4** as follows:



The orbital energies $A_a = A_c$ of the terminal π -orbitals π_a and π_c should be equal to those in **2**, i.e. $A_a = A_c = -10.25$ eV. On the other hand, we expect A_b to be destabilized roughly by $2 \cdot \delta A = 0.52$ eV relative to $A = -10.51$ eV in **1**, which leads to $A_b = -9.99$ eV. The interaction elements $B_{ab} = B_{bc} = -1.21_5$ eV are postulated to be the same as in **2** and we shall furthermore assume $B_{ac} = 0$. Solving the third order secular problem defined by (7) with $N = 3$ yields the following result:

$$\begin{aligned}
 \psi_1 &= 0.481 \pi_a - 0.733 \pi_b + 0.481 \pi_c; \epsilon_1 = -8.40 \text{ eV}; I_1(\pi) = 8.29 \text{ eV} \\
 \psi_2 &= 0.707 \pi_a + 0.707 \pi_c; \epsilon_2 = -10.25 \text{ eV}; I_2(\pi) = 10.26 \text{ eV} \quad (11) \\
 \psi_3 &= 0.519 \pi_a + 0.680 \pi_b + 0.519 \pi_c; \epsilon_3 = -11.84 \text{ eV}; I_3(\pi) = 11.9 \text{ eV}
 \end{aligned}$$

A comparison of ϵ_j with the observed π -ionization potentials $I_j(\pi)$ shows that the agreement is as good as can reasonably be expected.

SPINDO-Model of *cis*- and *trans*-1,3,5-Hexatriene. The assignment (11) of the bands at positions 8.3, 10.3 and 11.9 eV in the PE-spectrum of **4** (and thus in the spectrum of **3**) to the three π -orbitals is convincingly supported by the results of a SPINDO calculation ¹⁰ for **3** and **4**. The structure parameters used for **4** are those derived by Hagen & Tractenberg from electron diffraction experiments ¹⁸: R(C(1)-C(2)) = R(C(3)-C(4)) = 1.345 Å; R(C(2)-C(3)) = 1.450 Å; $\angle$ (C(1)C(2)C(3)) = $\angle$ (C(2)C(3)C(4)) = 124°; $\angle$ (H-C-C) = 118°; Symmetry C_{2v} . Furthermore we have assumed R(C-H) = 1.09 Å. The model parameters are those given in ¹⁰. The same interatomic distances and bond angles have been used for **3**, imposing strict C_{2v} symmetry. Note that this structure may be slightly in error because of the forced closeness of the hydrogen atoms in positions 2 and 5.

The Koopmans ionization potentials derived in this way for **3** and **4** are given in Tab. 1 and displayed graphically in Fig. 1. The striking agreement between calculated

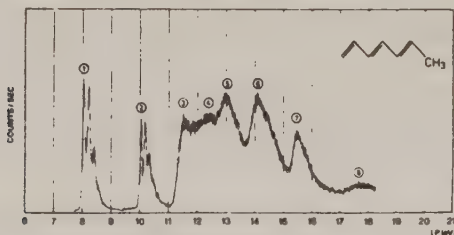


Fig. 2. PE-spectrum of all-trans-1,3,5-heptatriene (**5**)

and observed band positions leaves little doubt that our assignment (see Fig. 1 and (11)) is reasonable. At the same time it confirms that the SPINDO model is a reliable tool for the interpretation of PE-spectra, at least of planar unsaturated molecules.

An important conclusion derived from the SPINDO-model is that the observed insensitivity of the π -orbital energies on *cis-trans* isomerism is indeed what would have been expected:

SPINDO- π -orbital energies (in eV)

3 (<i>cis</i>)	$2b_1$: -8.88	$1a_2$: -10.51	$1b_1$: -11.81
4 (<i>trans</i>)	$2a_u$: -8.89	$1b_g$: -10.55	$1a_u$: -11.81

(12)

In contrast, the highest occupied σ -orbitals of **3** and **4** differ noticeably in energy. Again the calculated orbital energies reflect the observed changes in the envelope

of the σ -band systems of **3** and **4**, especially in the critical region around 12 eV to 14 eV (see Fig. 1). Consider in particular the upper three σ -orbitals of **3** and **4**. (Note that *cis-trans* isomerisation will transform orbitals a_i into a_g and b_i into b_u).

SPINDO- σ -orbital energies (in eV)	
3 (<i>cis</i>)	4 (<i>trans</i>)
$9b_g$: -11.43	
	$10a_g$: -11.86
	$9b_u$: -12.23
$10a_i$: -12.63	
	$9a_g$: -12.93
$9a_i$: -13.18	

(13)

In **3** these orbitals are widely spaced (gaps of 1.20 eV and 0.55 eV respectively), while they are close together in **4** (gaps of 0.37 eV and 0.70 eV). This explains nicely the characteristic difference observed in the envelopes of the corresponding σ -band systems, in particular the large minimum near 12 eV in the PE-spectrum of **3**, which is absent in that of **4**. Looking at the SPINDO linear combinations of **3**, which belong to the irreducible representations A_1 and B_2 of C_{2g} one notices that the reasons

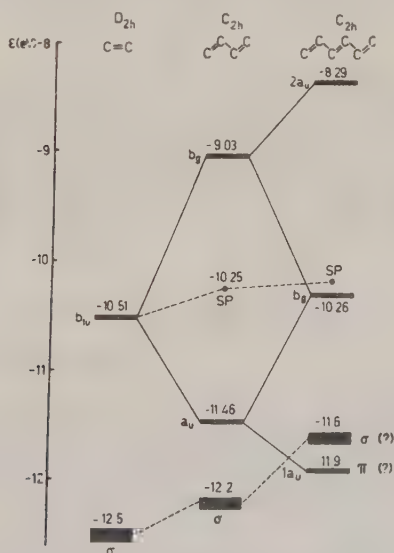
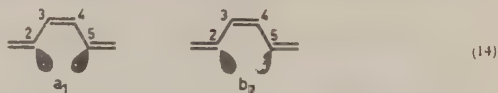


Fig. 3. Correlation diagram for the π -orbitals of ethylene (**1**), butadiene (**2**) and trans 1,3,5-hexatriene (**4**)

for the observed shifts are the through space interactions of the orbitals $\sigma\text{-C}(2)\text{H}(2)$ and/or $\sigma\text{-C}(2)\text{C}(3)$ with $\sigma\text{-C}(5)\text{H}(5)$ and/or $\sigma\text{-C}(4)\text{C}(5)$ in **3**, which stabilize all a_1 and destabilize the b_2 orbitals relative to their a_g or b_u counter parts in **4**, e.g.:



This is shown in more detail in the diagram of Fig. 4.

Dependence of π -Ionization Potentials on Methyl-Substitution. Methyl-substitution of a π -system shifts the π -ionization potentials towards lower values. Typical examples are the methyl derivatives of **1**–**19** and of benzene **20**, which have been extensively investigated both experimentally and theoretically. A recent investigation of the P.E.-spectra of 6-alkyl-substituted fulvenes **21** has shown that a true understanding of the electronic mechanism, which leads to the lowering of the π -ionization potentials in alkyl-substituted, unsaturated hydrocarbons, can only be gained by means of a many electron treatment. In addition it is necessary to treat separately the case of the neutral π -system M and that of the radical cation M^+ in the electronic state resulting by photoejection of an electron from the orbital ψ_J , i.e.

$$M + h\nu \rightarrow M^+(\psi_J^{-1}) + e^-, \quad (15)$$

in particular if ψ_J is localized in a part of the molecule M remote from the point of substitution. However, if ψ_J extends over the whole molecule M , i.e. if the positive charge in the radical cation $M^+(\psi_J^{-1})$ is not localized in one part of the system only, then the influence of a methyl substituent may be treated as an inductive and/or hyperconjugative perturbation in the framework of an independent electron model of the Hückel type.

We assign to a methyl group a pair of degenerate pseudo- π -orbitals, using the $\text{CH-}\sigma$ -orbitals as a basis:

$$\begin{aligned} \pi'(\text{CH}_3) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_1 - \sigma_2), \\ \pi''(\text{CH}_3) &= \frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_1 + \sigma_2 - 2\sigma_3). \end{aligned} \quad (16)$$

Their orbital energy is A_{CH_3} . Depending on the conformation of the methyl group relative to the substituted π -system, a linear combination of $\pi'(\text{CH}_3)$ and $\pi''(\text{CH}_3)$, which we shall abbreviate by $\pi(\text{CH}_3)$, will interact with the LCB()-molecular orbitals ψ_J of the polyene. If $\mathcal{H}$ is the hamiltonian of the unsubstituted polyene and $\mathcal{H}' = \mathcal{H} + \mathfrak{H}$ that of the substituted one, then the perturbation of the orbital energy ϵ_J of ψ_J is determined by two effects, namely

a) the inductive effect

$$\delta\epsilon_J(\text{ind.}) = \langle \psi_J | \mathfrak{H} | \psi_J \rangle = C_{Jk}^{-1} \langle \pi_k | \mathfrak{H} | \pi_k \rangle. \quad (17)$$

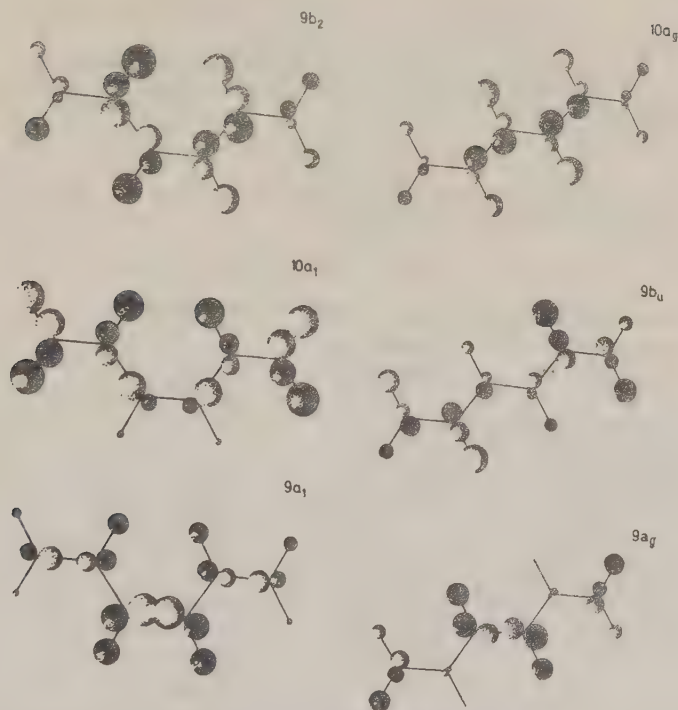


Fig. 4. Computer drawn orbital diagrams for the three highest occupied σ -orbitals of cis- and trans-1,3,5-hexatriene (see (13)).

b) the hyperconjugative effect

$$\delta\epsilon_J(\text{hyper conj.}) = \frac{\langle \psi_J | \hat{H} | \pi(\text{CH}_2) \rangle^2}{\epsilon_J - A_{\text{CH}_2}} = C_{Jk}^2 \frac{\langle \pi_k | \hat{H} | \pi(\text{CH}_2) \rangle^2}{\epsilon_J - A_{\text{CH}_2}} \quad (18)$$

In (17) and (18) π_k is the two-centre π -orbital of the substituted double bond. The total perturbation is thus:

$$\delta\epsilon_J = C_{Jk}^2 \left(\langle \pi_k | \hat{H} | \pi_k \rangle + \frac{\langle \pi_k | \hat{H} | \pi(\text{CH}_2) \rangle^2}{\epsilon_J - A_{\text{CH}_2}} \right) \quad (19)$$

Within the limitations of our LCBO model we may assume that $\epsilon_J - A_{\text{CH}_2}$, and thus the expression in brackets, is practically independent of J , in which case (19) becomes

$$\delta\epsilon_J = C_{Jk}^2 \cdot \delta A' \quad (20)$$

Thus we are not in a position to discriminate at that level of approximation between an inductive and a hyperconjugative mechanism.

If the k -th double bond of a polyene containing N double bonds is substituted by a single methyl group, the shifts $\delta\epsilon_J$ ($J = 1, 2 \dots N$) given by (20), must satisfy the condition

$$\sum_{j=1}^N \delta\epsilon_j = \delta A' \sum_{j=1}^N C_{jk}^2 = \delta A' \quad (21)$$

Applying *Koopmans'* theorem we expect therefore the following sum rule for the shifts $\delta I_J(\pi)$ of the N π -ionization potentials

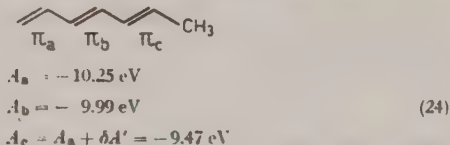
$$\sum_{j=1}^N \delta I_j(\pi) = \delta A' = \text{constant} \quad (22)$$

As the following examples show, this is what is observed (values in eV):

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$		
$I_1(\pi) = 10.51$	$I'_1(\pi) = 9.73$	$\delta I_1(\pi) = -0.78$	
		$\sum \delta I_j(\pi) = -0.78$	
			
$I_1(\pi) = 9.03$	$I'_1(\pi) = 8.61$	$\delta I_1(\pi) = -0.42$	
$I_2(\pi) = 11.46$	$I'_2(\pi) = 11.10$	$\delta I_2(\pi) = -0.36$	(23)
		$\sum \delta I_j(\pi) = -0.78$	
			
$I_1(\pi) = 8.29$	$I'_1(\pi) = 8.07$	$\delta I_1(\pi) = -0.22$	
$I_2(\pi) = 10.26$	$I'_2(\pi) = 10.07$	$\delta I_2(\pi) = -0.19$	
$I_3(\pi) = 11.9$	$I'_3(\pi) = 11.56$	$\delta I_3(\pi) = -0.34$	
		$\sum \delta I_j(\pi) = -0.75$	

It follows that $\delta A' = 0.8$ eV is a reasonable perturbation to be used for mono-substitution by a methyl group in the ω -position of a polyene.

With reference to the LCB0 model (10) used for **4** we now assign the following basis orbital energies to an analogous model of *all-trans*-1,3,5-heptatriene (**5**):



The interaction matrix elements are the same as before, i.e. $B_{ab} = B_{bc} = -1.215$ eV, $B_{ac} = 0$. This yields the following π -orbital energies ϵ_J for **5**,

$$\begin{array}{ll}
 \epsilon_1 = -8.16 \text{ eV}; & I_1(\pi) = 8.07 \\
 \epsilon_2 = -9.87 \text{ eV}; & I_2(\pi) = 10.07 \\
 \epsilon_3 = -11.69 \text{ eV}; & I_3(\pi) = 11.56
 \end{array} \quad (25)$$

in reasonable agreement with the observed π -ionization potentials $I_3(\pi)$.

Substitution by more than one methyl group at the same double bond leads to smaller perturbations $\delta A'$ per methyl group than mono-substitution. For example 19 :

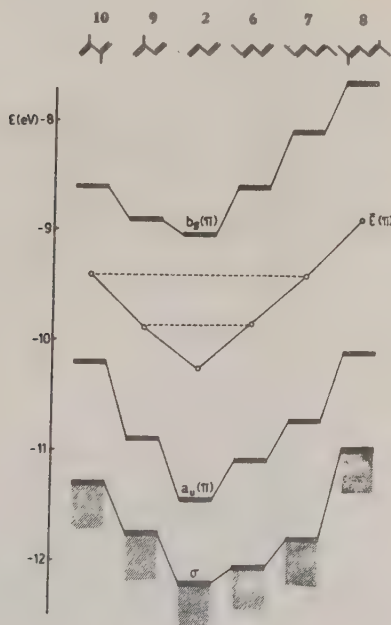
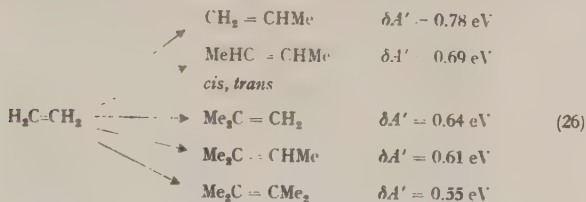


Fig. 5. Correlation diagram for the π -orbitals in methyl-substituted butadienes. The relevant data are taken from Table 2.

Table 2. *Vertical ionization potentials* $I_{v,j}$ of methyl-substituted butadienes. All energies in eV. The assignment of orbitals to band positions for the molecules **2**, **7** and **10** of symmetry C_{2h} is based on the results of SPINDO calculations [10]; orbital energies ϵ_j .

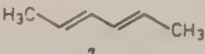
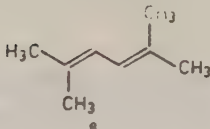
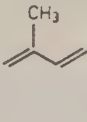
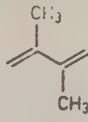
	2 (C_{2h})			6 (C_2)			7 (C_{2h})			8 (C_{2h})			9 (C_2)			10 (C_{2h})		
	ψ_j	$I_{v,j}$	$-\epsilon_j^a$	ψ_j	$I_{v,j}$	$-\epsilon_j^a$	ψ_j	$I_{v,j}$	$-\epsilon_j$	ψ_j	$I_{v,j}$	$-\epsilon_j$	ψ_j	$I_{v,j}$	$-\epsilon_j$	ψ_j	$I_{v,j}$	$-\epsilon_j$
π	1b_g	9.03	9.41	3a^e	8.61	2b_g	8.09	9.25	3b_g	7.83 ^{b)}	3a^e	8.89	2b_g	8.62	9.44			
π	1a_u	11.46	11.40	2a^e	11.10	2a_u	10.6	11.06	3a_u	10.12	2a^e	10.9	2a_u	10.18	10.83			
	7a_g	12.23	11.89		11.9	10a_g	11.7	11.89		11.0		11.8	10a_g	11.3	11.74			
	6b_u	13.0	12.91			9b_u	12.0	12.62				12.9	9a_g	11.6	12.65			
	6a_g	13.3	13.44			9a_g	12.9	12.88				15.3	9b_u	12.1	13.16			
	5a_g	15.3	15.33			8a_g	13.1	13.36				17.1	8a_g	13.54				
	5b_u	?	15.42			8b_u		13.72					8b_u	13.78				
	4b_u	17.9	17.87			1b_g		14.12					1b_g	14.0	13.95			
						1a_u	14.5	14.20					1a_u	14.43				
						7b_u	14.8	14.81					7a_u	15.82				
						7a_g	(15.7)	15.82										

^{a)} This work; cf. [11].

^{b)} $I_{v,j} = 7.65$; the adiabatic ionization potentials $I_{a,j}$ of the π -orbitals of **2**, **6**, **7**, **9**, **10** are coincident with their vertical ionization potentials $I_{v,j}$.

We shall now turn our attention to the set of methyl substituted butadienes **6** to **10**, which has already been studied by *Sustman & Schubert* [6]. The relevant data are assembled in Tab. 2 and displayed in the correlation diagram of Fig. 5.

As shown in (23) mono-substitution in position 1 yielded according to (22) a perturbation $\delta A' = 0.78$ eV to be applied to the energy of the basis orbital π_a . The analogous treatment of derivatives **6** to **10** yields:

					
	6	7			
					
	8	9	10		
Compound	6	7	8	9	10
$\delta A' =$	0.78	0.83	0.68	0.73	0.85 eV

(27)

Thus to a first approximation $\delta A'$ is the same for all derivatives with the exception of **8** for which a slightly smaller $\delta A'$ was expected on the basis of the trend shown in (26). As a consequence the mean π -ionization potentials (5) are the same within the limits of error of our experiment for the pairs **6**, **9** and **7**, **10** as indicated in the correlation diagram of Fig. 5.

In the series **2**, **6**, **7**, **8** i.e. in butadiene and derivatives carrying a methyl group in positions 1 and 4 the difference $I_2(\pi) - I_1(\pi) = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ and consequently the interaction parameter B_{ab} are constant:

	$I_2(\pi) - I_1(\pi)$	B_{ab}
2	2.43 eV	-1.215 eV
6	2.49 eV	-1.245 eV
7	2.51 eV	-1.255 eV
8	2.47 eV	-1.235 eV

(28)

mean: -1.238 ± 0.015 eV

The results summarized in (27) and (28) are exactly those predicted by the LCBO-model (9), which we had assumed to be representative for butadiene and found to be also valid for the hexatrienes **3** and **4** and the methyl derivative **5**.

The surprising result of *Sustmann & Schubert*'s [6] and of our investigation is that the split $I_2(\pi) - I_1(\pi)$ found for the two derivatives of **2** having methyl groups at the inner positions 2 and 3 are significantly smaller than those given in (28), notwithstanding the fact that the mean ionization potential $I(\pi)$ is the same as that found for the isomers with the substituent in positions 1 and 4:

	$I_2(\pi) - I_1(\pi)$	B_{ab}
9	1.98 eV	-0.99 eV
10	1.56 eV	-0.78 eV

(29)

Assuming that the LCBO model is still valid for 9 and 10, two explanations have to be considered.

In view of the fact that $I_1(\pi)$ and $I_2(\pi)$ of 9 and 10 lie symmetrically with respect to the mean ionization potential $\bar{I}(\pi)$ observed for 6 and 7, the reduction in split could in principle be due to a change in conformation of the butadiene system, i.e. to a twist around the central single bond. If this twist angle were ω (with $\omega = 0$ for the planar system), we should have as a first approximation

$$B_{ab}(\omega) = B_{ab}(0) \cdot \cos \omega \quad (30)$$

With $B_{ab}(0) = -1.24$ eV from (25), the values given in (29) would demand twist angles of $\omega = 37^\circ$ and $\omega = 51^\circ$ for 9 and 10 respectively. However, such an explanation can certainly be dismissed. Electron diffraction has shown that 2,3-dimethylbutadiene (9) is planar within the limits $\omega = \pm 3^\circ$ [22]. This result is supported by the electronic spectra of 2 and its methyl derivatives 6, 7, 9 and 10. It is known that the intensity of the $\pi^* \leftarrow \pi$ transition at 210 ± 10 nm is strongly dependent on ω [23]. Nevertheless, the ω_{max} -values observed for 2 and the methyl derivatives mentioned above, are the same: 2, 21,000; 6, 23,000; 7, 24,000; 9, 25,000; 10, 22,000 [24]. Furthermore the X-ray structure determination of polyenes carrying methyl substituents along the chain e.g. carotenoids and related compounds, yield no indication for significant deviations from planarity [25].

Sustmann & Schubert's interpretation of the PE-spectra of 6, 7, 9 and 10 [6] rests in the assumption that the orbital sequence is π, σ, π rather than π, π, σ . The observed shifts of the orbitals $b_g(\pi)$ and $a_u(\pi)$ are then accounted for by a simple perturbation model of the type defined in (17) or (20).

If the accepted order is π, π, σ , this type of treatment leads to contradictions. An HMO-model (1) of 2, which accounts for the bond alternation is obtained by assigning to the bonds 1, 2 and 3, 4 resonance integrals $\beta_{1,2} = \beta_{3,4} = \beta$ and a resonance integral $\beta_{2,3} = \beta' = m\beta$ ($m < 1$) to the central bond 2, 3. The linear combinations $a_u(\pi)$, $b_g(\pi)$ and their corresponding orbital energies are

$$\begin{aligned} a_u(\pi) &= a(\phi_1 + \phi_4) + b(\phi_2 + \phi_3) \\ b_g(\pi) &= b(\phi_1 - \phi_4) + a(\phi_2 - \phi_3) \\ \epsilon(a_u(\pi)) &= \alpha + (\sqrt{m^2 + 4} + m) \beta/2 \\ \epsilon(b_g(\pi)) &= \alpha + (\sqrt{m^2 + 4} - m) \beta/2 \end{aligned} \quad (31)$$

Depending on whether the methyl substituents are in positions 1, 4 or 2, 3 we obtain from a first order perturbation treatment

$$\frac{\partial \epsilon(a_u(\pi))}{\partial \epsilon(b_g(\pi))} = \begin{cases} a^2/b^2 \text{ (1, 4-subst.)} \\ b^2/a^2 \text{ (2, 3-subst.)} \end{cases} \quad (32)$$

This ratio depends on m as follows:

$$\begin{array}{ccccccccc} m = 0.0 & 0.1 & 0.2 & 0.3 & 0.4 & 0.5 \dots 1.0 \\ a^2/b^2 = 1.00 & 1.11 & 1.22 & 1.35 & 1.49 & 1.64 \dots 2.62 \end{array} \quad (33)$$

The observed ratios (according to (32)) are $a^2/b^2 \approx 1.3$ for 1,4 substitution and $a^2/b^2 \approx 3.1$ for 2,3 substitution, i.e. they are incompatible within our model. Furthermore, the ratio $a^2/b^2 = 1.3$ demands $m \approx 0.3$ according to (33). As the orbital gap calculated from (31) is

$$\Delta = \epsilon(\mathbf{b}_g(\pi)) - \epsilon(\mathbf{a}_u(\pi)) \approx -m\beta \quad (34)$$

we should have to assign a value of $\beta \approx -8$ eV to the resonance integral if we want to reproduce the observed spacing $\Delta \approx 2.4$ eV. Finally $a^2/b^2 = 3.1$ would lead to $m > 1$, which is absurd.

Table 3. Results of a CNDO/2 calculation for methyl substituted butadienes.
Method and parameters as described in ref. [26].

	10 	9 	2 	6 	7 
$-\epsilon(\mathbf{b}_g(\pi))$	10.19	10.29	10.43	10.08	9.77
$-\epsilon(\mathbf{a}_u(\pi))$	12.47	13.02	13.59	13.23	12.84
$I_2(\pi) - I_1(\pi)$	2.28	2.73	3.16	3.15	3.07
$\overline{I(\pi)}$	11.33	11.66	12.01	11.66	11.31

A different and theoretically attractive explanation is suggested by the results of CNDO/2 [26] calculation (summarized in Tab. 3) which qualitatively reproduce the important trends observed in our spectra: same mean ionization potential $\overline{I(\pi)}$ for the pairs 6, 9 and 7, 10; constant decrease of $\overline{I(\pi)}$ per methyl group relative to $\overline{I(\pi)}$ of 2; constant split $\Delta = I_2(\pi) - I_1(\pi)$ for 2, 6 and 7; decreased splits Δ for 9 and 10. An analysis of the CNDO/2 wave functions reveals that the decrease in split for 9 and 10 is due mainly to a through-space interaction of the pseudo π -orbitals, $\pi'(\text{CH}_3)$ and/or $\pi''(\text{CH}_3)$ (16), of the methyl groups in positions 2 and 3 with π -orbitals π_b and π_a respectively, as indicated for the pair $\pi'(\text{CH}_3)$ (in position 2) and π_b (bond 3,4) in the following diagram.



That such long-range interactions can be of importance has been pointed out by Hoffmann [27]. If this concept of through space interaction is incorporated in our LCBO model, then the correlation diagram shown in Fig. 6 is obtained, where the symmetrically substituted derivatives 7 and 10 have been chosen as examples.

The diagram is almost selfexplanatory. Both for 7 and for 10 the starting points are the orbitals (9) of butadiene, i.e. $\psi_1 \equiv \mathbf{b}_g(\pi)$ and $\psi_2 \equiv \mathbf{a}_u(\pi)$. As indicated in (32) we arbitrarily assume conformations of the methyl groups in positions $r, s = 1, 4$ (7)

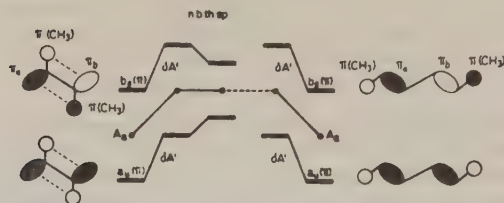


Fig. 6. Correlation diagram showing the influence of non-bonded through-space interaction (*n. b. th. sp.*) between the pseudo- π -orbitals $\pi(\text{CH}_3)$ (circles) and the double bond π -orbitals π_{CH_2} (ovals) on the π -orbital energies of $b_g(\pi)$ and $a_u(\pi)$ in **10**. The full dots denote the mean $[\varepsilon(b_g(\pi)) + \varepsilon(a_u(\pi))]/2$. A_g is the basis orbital in **2** and $\delta A'$ the destabilization defined in (19) through (22).

or 2,3 (**10**), which make $\pi'_r \equiv \pi'_r(\text{CH}_3)$ antisymmetric with respect to the molecular plane. The symmetry-adapted linear combinations of these pseudo- π -orbitals are

$$\begin{aligned}\pi'(B_g) &= (\pi'_r - \pi'_s)/\sqrt{2} \\ \pi'(A_u) &= (\pi'_r + \pi'_s)/\sqrt{2}\end{aligned}\quad (36)$$

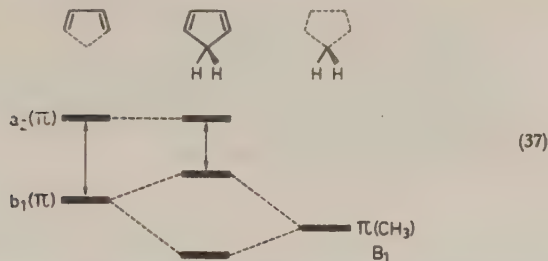
Both these linear combinations are out of phase with $b_g(\pi)$ and $a_u(\pi)$ respectively, thus contributing to the destabilization $\delta A'$ (see (16) and (17)), which is the same for both orbitals and for both systems **7** and **10**. In the case of **10** we have an additional interaction (indicated in Fig. 6 by dotted lines), which destabilizes the $a_u(\pi)$ - and stabilizes the $b_g(\pi)$ -orbital. This reduces the gap between these orbitals in **10** without shifting the mean orbital energy, as indicated in the correlation diagram (*n. b. th. sp.* = non-bonded through space interaction).

As a final example we discuss briefly the PE-spectroscopic results for cyclopentadiene **11** (cf. [28]).



The most notable feature is that the difference $I_2(\pi) - I_1(\pi) = \varepsilon(a_2(\pi)) - \varepsilon(b_1(\pi))$ 2.16 eV is noticeably smaller than for the linear dienes discussed above (2.48 ± 0.03 eV; see (28)) and for 1,3-cyclohexadiene (2.53 eV; [28]). Through space interaction between the centres 1 and 4 of the diene system in **11** would tend to increase $I_2(\pi)$ $I_1(\pi)$, but extrapolation of the results observed for *cis*- and *trans*-1,3,5-hexatriene suggests that this is presumably a negligible effect.

We ascribe the reduction of the π -orbital gap in **11** to the hyperconjugative interaction with the pseudo- π -orbital of the methylene bridge. This orbital belongs to the irreducible representation B_1 and can therefore interact only with the low lying π -orbital $b_1(\pi)$ of the diene moiety, as shown qualitatively in the following diagramm:



This work is part of project No. SR 2.477.71 of the Schweizerischer Nationalfonds. Support by CIBA-GEIGY S.A., Basel, is gratefully acknowledged.

We wish to thank Dr. E. Haselbach for his assistance with the SPINDO program.

BIBLIOGRAPHY

- [1] Ch. Batich, O. Zimmer, E. Heilbronner & J. R. Wiseman, *Angew. Chem.*, in print; H. Stafast & H. Bock, *ibid.*, in print.
- [2] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker & C. R. Brundle, 'Molecular Photoelectron Spectroscopy', Wiley-Interscience, London 1970; a: p. 166, b: p. 168.
- [3] G. R. Branton, D. C. Frost, T. Makita, C. A. McDowell & I. A. Stenhouse, *J. chem. Physics* 52, 802 (1970); C. R. Brundle, M. B. Robin, H. Basch, M. Pinsky & A. Bond, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 3863 (1970); J. M. Hollas & T. A. Sutherley, *Mol. Physics* 21, 183 (1971); C. R. Brundle & D. B. Brown, *Spectrochim. Acta* 27A, 2491 (1971).
- [4] M. J. S. Dewar & S. D. Worley, *J. chem. Physics* 49, 2454 (1968); J. H. D. Eland, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics* 2, 471 (1969).
- [5] C. R. Brundle & M. B. Robin, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 5550 (1970); C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler & H. Basch, *ibid.* 94, 1451 (1972).
- [6] R. Sustmann & R. Schubert, *Tetrahedron Letters* 1972, 2739.
- [7] M. B. Robin, private communication.
- [8] R. J. Buenker & J. L. Whitten, *J. chem. Physics* 49, 5381 (1968); B. Dumbacher, *Theoret. Chim. Acta* 23, 346 (1972); G. Berthier, private communication.
- [9] N. C. Baird & M. J. S. Dewar, *Theoret. chim. Acta* 9, 1 (1967); S. D. Worley, *Chem. Rev.* 71, 295 (1971); M. J. S. Dewar & S. D. Worley, *J. chem. Physics* 50, 654 (1969).
- [10] C. Fridh, L. Åsbrink & E. Lindholm, *Chem. Physics Letters* 15, 282 (1972).
- [11] L. Åsbrink, C. Fridh & E. Lindholm, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 5501 (1972).
- [12] F. Brogli & E. Heilbronner, *Theoret. chim. Acta* 26, 289 (1972).
- [13] J. C. H. Hua, P. L. DeBenneville & H. J. Sims, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 2537 (1960); H. Schuler, E. Lutz & G. Arnold, *Spectrochim. Acta* 17, 1043 (1961).
- [14] Unpublished Results.
- [15] E. Heilbronner, R. Gleiter, H. Hopf, V. Hornung & A. de Meijere, *Helv.* 54, 783 (1971).
- [16] L. Åsbrink, E. Lindholm & O. Edqvist, *Chem. Phys. Letters* 5, 609 (1970).
- [17] H. Bock & W. Eusslin, *Angew. Chem.* 83, 435 (1971).
- [18] W. Haugen & M. Trautleberg, *Acta Chem. Scand.* 20, 1726 (1966).
- [19] P. A. Clark, *Theoret. chim. Acta* 28, 75 (1972).
- [20] M. Klessinger, *Angew. Chem.* 84, 544 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed.* 11, 325 (1972), and references given therein.
- [21] F. Brogli, P. A. Clark, E. Heilbronner & M. Neuenchwander, *Angew. Chem.*, in print.
- [22] C. F. Allen, I. Hedberg & K. Hedberg, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 2463 (1968).
- [23] E. A. Braude & E. S. Wright, *Progress in Stereochemistry*, Vol. 1, p. 126 (W. Klyne, Ed.), Butterworth Scientific Publications, London, 1954.

- [24] A. E. Gillam & E. S. Stern, 'An introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry', E. Arnold Ltd., London, 1955.
- [25] L. E. Sutton (Edit.), Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Special Publications No. 11 and 18, The Chemical Society, London 1958, 1965.
- [26] J. A. Pople & D. L. Beveridge, 'Approximate Molecular Orbital Theory', McGraw-Hill Book Company, New York 1970; H. Fischer & H. Kollmar, Theoret. chim. Acta 13, 213 (1969).
- [27] R. Hoffmann & R. A. Olofson, J. Amer. chem. Soc. 88, 943 (1966); R. Hoffmann, Ch. Levin & R. A. Moss, *ibid.* 95, 629 (1973).
- [28] P. Bischof & E. Heilbronner, Helv. 53, 1677 (1970).

Errata

Helv. 56, 1028, (1973), Paper Nr. 97 by M. Beez, G. Bieri, H. Bock & E. Heilbronner:

- a) Second line of formula (31): replace $\phi_3 + \phi_8$ by $\phi_3 - \phi_8$.
- b) Replace a^2/b^3 by b^3/a^2 in (33) and the paragraph following this table.

**142. Electronic States of 1,5-Cyclooctadiyne Radical Cation
and of Related Systems:**

The Electronic Structure of *cis*-bent Carbon-Carbon Triple Bonds

by **Gerhard Bieri, Edgar Heilbronner, Else Kloster-Jensen¹⁾,
Andreas Schmelzer and Jakob Wirz**

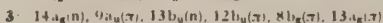
Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel, CH-4056 Basel
Klugelbergstrasse 80

Dedicated to Professor Pl. A. Plattner on his 70th birthday

(10. V. 74)

Summary. The photoelectron spectra of 1,5-cyclooctadiyne (**2**) and of 1,6-dithiacyclodeca-3,8-diyne (**3**) have been recorded. The first four (**2**) or six (**3**) PE. bands have been assigned as follows; in increasing order of ionization potentials:

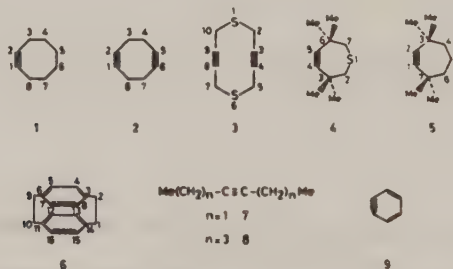
¹⁾ Permanent address: Dept. of Chemistry, University of Oslo, Blindern, Norway.



The relative sequence and the positions of the PE. bands are explained in terms of through-bond and through-space interactions between the basis π -orbitals and σ -orbitals of appropriate symmetry behaviour.

An analysis of the PE. spectroscopic data for cyclooctyne (**1**) and for (**2**) indicates that a *cis*-bend of the acetylene moiety by $\theta = 20^\circ$ leads to a split in energy of the in-plane and out-of-plane basis π -orbitals which is smaller than ~ 0.2 eV. This is in agreement with the predictions derived from semiempirical models (MINDO/2, SPINDO) and qualitative orbital arguments. However, it is shown by using orbital localization procedures, that the rationales underlying the two semiempirical models differ significantly.

Some time ago [1] we drew attention to the fact that photoelectron (PE.) spectroscopy is a surprisingly poor tool for gathering information about deformed π -bonds. In particular it was shown that the strong *cis*-bend of the CH_2CCCH_2 moiety in cyclooctyne (**1**) does not lead to a recognizable split between the two PE.-bands corresponding to the ejection of an electron from one or the other of the π -orbitals $16a(\pi)$ and $14b(\pi)$, which, for symmetry reasons, are no longer degenerate. In the present communication we report and analyze in more detail the PE.-data for **1**, for 1,5-cyclooctadiyne (**2**), a rather remarkable molecule recently prepared in our laboratories [2], and for 1,6-dithiacyclodeca-3,8-diyne (**3**) [3]. For comparison we shall refer to the PE. spectroscopic results concerning 3,3,7,7-tetramethylcycloheptyne (**5**) obtained recently by Schmidt, Schweig & Krebs [4²].



Experimental Results

Molecular Structures. - Haase & Krebs have shown by electron diffraction [5] that **1** assumes a twist conformation of C_2 symmetry in which the centres C(8)C(1)C(2)C(3) lie in a plane. The angle C(1)C(2)C(3) is $158.5 \pm 0.9^\circ$, so that the bond C(2)C(3) deviates by 21.5° from the axis of the triple bond C(1)C(2), the length of which is $1.232 \pm 0.006 \text{ \AA}$.

The X-ray analysis of the monoclinic crystals of **2** (space group $P2_1/c$; 2 molecules in the unit cell) by Römmling [6] shows that the molecule belongs at least to C_1 . However, the maximum deviations from coplanarity of all carbon centres is only

² We thank Dr. A. Krebs for kindly having made these data available, prior to their publication.

0.023 Å so that for all practical purposes we may classify the molecule as belonging to D_{2h} . The angle $C(1)C(2)C(3)$ is within the limits of error the same as in **1**, *i.e.* $159.1^\circ \pm 0.3^\circ$ (deviation of bond $C(2)C(3)$ from triple bond $C(1)C(2)$ axis 20.9°) and the $C(2)C(3)C(4)$ angle is $110.8^\circ \pm 0.3^\circ$. The triple bond length is shorter than in **1**, namely 1.185 ± 0.005 Å, and the distance between the two triple bonds (*i.e.* $C(1) \dots C(6)$) is only 2.569 Å, *i.e.* less than the distance of 2.78 Å between the pairs of apical carbon atoms $C(3) \dots C(14)$ and $C(6) \dots C(11)$ in **[2,2]paracyclophane (6)** [7]. (Distance $C(4) \dots C(13)$ etc. = 3.09 Å).

X-ray analysis of the monoclinic crystals of **3** (space group $P2_1/c$; 2 molecules in the unit cell) by *Eglinton, Lardy, Raphael & Sim* [3] indicates that the molecule is centrosymmetric and assumes most probably a chair-like conformation of C_{2h} symmetry. No detailed parameters are given, but the electron density map (projected along the *b*-axis) shown in [3] suggests that the CH_2CCCH_2 moiety is only slightly bent and twisted, that the distance $C(3) \dots C(9)$ between the two triple bonds exceeds ~ 3 Å (*i.e.* of same size as $C(4) \dots C(13)$ in **6**) and that the bond $C(2)C(3)$ deviates by approximately 5° from the triple bond axis $C(3)C(4)$.

In Fig. 1 are shown diagrams of the structures for **1**, **2** and **3** and the definitions relative to the molecular framework, of the coordinate systems used in this communication.

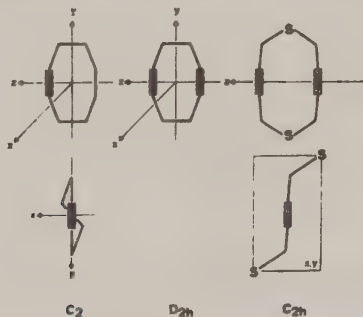


Fig. 1. Conformations and definition of the axes for **1**, **2** and **3**

Photoelectron-Spectra. - In Figure 2 and 3 are shown the HeI PE. spectra of **1**, **2** and **3**. The vertical ionization potentials I_v given in Table 1, are the positions I_{max} of the maxima of the *Franch-Condon* envelopes of the bands: $I_v = I_{max}$ (mean error approximately ± 0.02 eV). The PE. spectra have been recorded on a homebuilt instrument modeled on the specifications given by *Turner* [8]. To discriminate between those PE. bands in the spectrum of **3** which are due either to ejection from the π -orbitals $13a_g(\pi)$, $9a_u(\pi)$, $8b_g(\pi)$, $12b_u(\pi)$ or from the sulfur lone-pair orbitals $14a_g(n)$, $13b_u(n)$, a spectrum using HeII radiation has been recorded (see Figure 3), sacrificing some of the resolution in favour of higher counting rates.

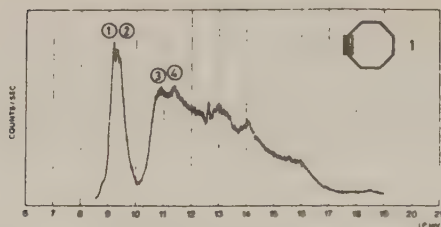


Fig. 2. Hel PE. spectrum of cyclooctyne (1)

Table 1. Vertical ionization potentials (eV) of cyclooctyne (1), 1,5-cyclooctadiyne (2) and of 1,6-dithiacyclodeca-3,8-diyne (3)

Band	1			2		3	
	Orb. (C_2)	Orb. (C_{2v})	I_v	Orb.	I_v	Orb.	I_v
①	14b(π)	4b ₁ (π)	9.18 ^b	2b _{2g} (π)	9.16 ^b	14a _g (n ₋)	8.73
②	16a(π)	13a ₁ (π)	(9.30) ^c	6b _{1u} (π)	9.3 ₀	9a _u ($\pi_{z,+}$)	
③	15a(σ) ^a	12a ₁ (σ) ^a	10.9	7a _g (π)	(9.75) ^e	13b _u (n ₊)	
④	13b(σ) ^a	10b ₂ (σ) ^a	11.4	2b _{3u} (π)	10.07	12b _u ($\pi_{xy,+}$)	9.6 ₀
⑤				(σ) ^d	13.0	8b _g ($\pi_{xy,-}$)	
⑥						13a _g ($\pi_{z,-}$)	10.31
⑦						(σ) ^g	11.8
⑧						(σ) ^g	12.2

a) Assignment according to the results of MINDO/2 and SPINDO calculations (see Tab. 2).

b) Adiabatic potential (band onset) at 8.9 eV.

c) Second prominent feature of the composite band (vibrational $v \leftarrow 0$ component of first and/or $0 \leftarrow 0$ component of second band?)

d) Assignment unknown (see Tab. 2).

e) Value uncertain because of strong overlap with the first two bands.

f) Sequence according to EHT calculation.

g) Assignment unknown.

Orbitals. - In the following we shall use the approximation embodied in *Koopmans'* theorem, i.e. discussing electronic states ${}^2\psi_1$ of the radical cations M^+ in terms of the canonical orbitals ψ_1 of the parent ground state molecule M . This implies that all orbitals ψ_1 including the one (ψ_1) vacated in the process



are assumed to remain frozen during the ejection process.

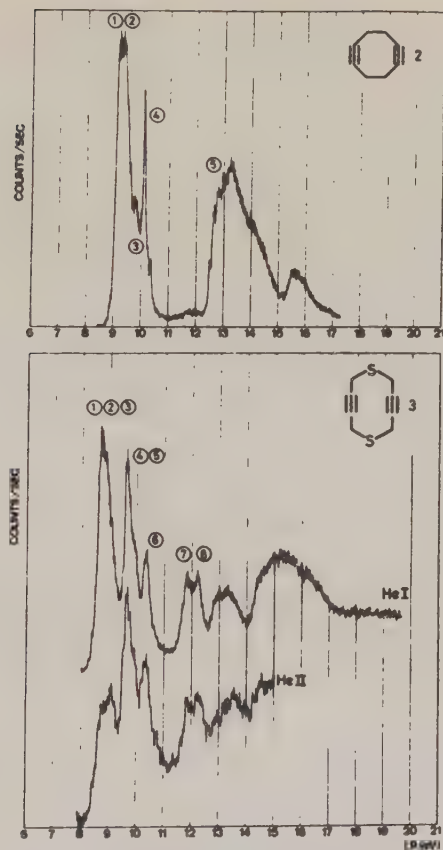


Fig. 3. He I PE spectrum of 1,5-cyclooctadiyne (2) and He I/He II spectra of 1,6-dithiacyclodeca-3,8-diyne (3)

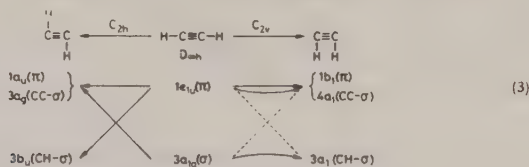
The orbitals ψ_i of 1, 2 and 3 are labelled according to the symmetry groups C_8 , D_{2h} and C_{2h} respectively (cf. Figure 1 for the definition of the axes). For 1 the labels relative to a hypothetical C_{8v} structure are included to make easier the correlation with the orbitals of 2. The sets of doubly occupied orbitals (including all inner shell orbitals) are:

$$\begin{array}{lll}
 1 & C_{2v}: & \begin{array}{c} 16 \times A \\ 13 \times A_1 + 3 \times A_2 \\ 7 \times A_g + B_{1g} \\ + A_u + 6 \times B_{1u} \end{array} \quad \cdots \quad \begin{array}{c} 14 \times B \\ 4 \times B_1 + 10 \times B_2 \\ 2 \times B_{2g} + 4 \times B_{3g} \\ + 5 \times B_{2u} + 2 \times B_{3u} \end{array} \\
 2 & D_{2h}: & \\
 3 & C_{2h}: & \begin{array}{c} 14 \times A_g + 9 \times A_u \\ 8 \times B_g + 13 \times B_u \end{array}
 \end{array} \quad (2)$$

This list fixes the numbers of the highest occupied orbitals belonging to each of the irreducible representations, in particular of those to which the basis bond orbitals π_x and π_z (or π_{yz}) contribute with greatest weight. In the case of **3** one has to consider in addition to the π -dominated orbitals those molecular orbitals which are mainly centred on the $3p_{xy}$ AOs of the sulfur atoms, *i.e.* the so called lone-pair orbitals, the orbital energies of which fall into the range of the π -orbital energies.

Cyclooctyne (1). - The PE. spectrum of **1** (Fig. 2) exhibits a narrow π -band π^* at $I_V(\pi) = 9.2$ eV ($I_u(\pi) \approx 8.9$ eV) with a halfwidth (HW) of only 0.6 eV [1]. This is of the same size as that of the corresponding π -bands in the PE. spectra of diethylacetylene (**7**) ($I_V(\pi) = 9.25$ eV; HW = 0.5 eV) or di-*n*-butylacetylene (**8**) ($I_V(\pi) = 9.06$ eV; HW = 0.5 eV) [9] in which the degeneracy of the π -orbitals is only slightly disturbed by the asymmetry introduced by the terminal alkyl substituents. Therefore the difference $\Delta\epsilon(\pi) = |\epsilon(16a(\pi)) - \epsilon(14b(\pi))|$ between the orbital energies of the π -orbitals in **1** can not be larger than a vibrational quantum of the ionized triple bond, *i.e.* $\tilde{\nu} \approx 1600$ cm⁻¹ or ≈ 0.2 eV [10]. In view of the substantial σ - π -mixing which must necessarily occur as a consequence of the deviation by $\sim 20^\circ$ of the C(1)C(2) and C(2)C(3) bonds from collinearity, this is a rather surprising result, which merits a few comments.

Model calculations which show the influence of bending on the orbital structure of acetylene HCC-angle = $\pi - \theta$ have been performed by Hoffmann, Imamura & Hehre [11], using the Extended Hückel Theory [12] and more recently with the MINDO/2 procedure [13] by Haselbach [14] in the course of a theoretical investigation of 1,2-benzynes (9). Their arguments can be summarized qualitatively as shown in (3):



We are using e_{1u} and a_{1g} instead of π_u and σ_g^+ for the orbitals of acetylene ($D_{\infty h}$) to avoid confusion with the usual chemical σ , π -terminology.

The rationalization suggested is that a *trans*-bend ($D_{\infty h} \rightarrow C_{2h}$) will lead to a lowering of the in-plane component of $1e_u(\pi)$, which for an angle $\theta = 90^\circ$ will end up as the out-of-phase linear combination $3b_u(CH-\sigma)$ of the CH- σ -orbitals, whereas the $3a_g(\sigma)$ orbital of acetylene becomes the $3a_g(CC-\sigma)$ of the bent model system. The two orbitals $3b_u(CH-\sigma)$ and $3a_g(CC-\sigma)$, being respectively *u* and *g* relative to inversion, are allowed to cross for an intermediate angle θ as indicated in (3). On the other hand

under a *cis*-type deformation ($D_{\infty h} \rightarrow C_{2v}$) the corresponding orbitals $4a_1(CC-\sigma)$ and $3a_1(CH-\sigma)$ emanating from $1e_u(\pi)$ and $3a_g(\sigma)$ respectively, belong to the same irreducible representation A_1 of C_{2v} . Consequently the non-crossing rule applies and the corresponding orbital energies change only little in function of θ , as indicated on the right hand side of (3). In particular for small values of θ the two orbitals dominantly π in character remain close in energy, which suggests that we should expect only a small split between the two PE. bands due to electron-ejection from these two highest occupied orbitals.

An important assumption underlying the above argument is that the orbitals $1a_u(\pi)$, $3a_g(CC-\sigma)$ for the C_{2h} system and $1b_1(\pi)$, $4a_1(CC-\sigma)$ for the C_{2v} system are almost accidentally degenerate for $\theta = 90^\circ$, as suggested by the theoretical results obtained by *Haselbach* [14]. It should be mentioned that the argument embodied in (3) is similar to the one given by *Gimarc* [15] for the dependence on θ of the orbital energies of diimide. It is also in agreement with the *ab initio* calculations carried out by *Millie, Prand & Serre* [16].

To support this argument in the particular case of an alkyl-substituted triple bond (e.g. 1) we have carried out MINDO/2 [13] and SPINDO [17] calculations for a symmetrically bent dimethylacetylene of C_{2v} symmetry within the range of bending angles $0 \leq \theta \leq 30^\circ$. The assumed conformations are shown in (4), i.e. starting from D_{3h} for $\theta = 0^\circ$:



From the data summarized in Table 2 it follows:

Table 2. Results of MINDO/2 and SPINDO calculations for a *cis*-bent dimethylacetylene. Assumed conformation as shown in (4). θ = angle between C(3) C(4) bond and y-axis. All orbital energies in eV

Orb. (D_{3h})	0°	10°	20°	30°	Orb. (C_{2v})
MINDO/2					
$2e'(\pi)$	- 9.66	$\begin{cases} - 9.60 & - 9.45 & - 9.24 \\ - 9.66 & - 9.65 & - 9.64 \end{cases}$			$7a_1(\pi)$ $2b_1(\pi)$
$5a'_1(\sigma)$	-11.24	-11.28	-11.37	-11.50	$6a_1(\sigma)$ $5b_2(\sigma)$
$1e''(\sigma)$	-13.54	$\begin{cases} -13.52 & -13.45 & -13.30 \\ -13.54 & -13.55 & -13.56 \end{cases}$			$1a_2(\sigma)$
SPINDO					
$2e'(\pi)$	-10.07	$\begin{cases} -10.08 & -10.10 & -10.15 \\ -10.09 & -10.17 & -10.29 \end{cases}$			$2b_1(\pi)$ $7a_1(\pi)$
$1e''(\sigma)$	-14.31	$\begin{cases} -14.30 & -14.28 & -14.21 \\ -14.31 & -14.31 & -14.32 \end{cases}$			$5b_2(\sigma)$ $1a_2(\sigma)$
$5a'_1(\sigma)$	-14.53	-14.51	-14.46	-14.40	$6a_1(\sigma)$

a) The orbital energies $\epsilon(\psi_i)$ of the orbitals $7a_1$ and $2b_1$ ($\theta > 0^\circ$) emanating from $2e'(\pi)$ for $\theta = 0^\circ$ (i.e. the orbitals corresponding to $4a_1(CC-\sigma)$ and $1b_1(\pi)$ of a *cis*-bent acetylene given in (3)) are predicted to differ by $\Delta\epsilon = \epsilon(7a_1) - \epsilon(2b_1)$ as shown in (5) in function of θ (values in eV):

	$\theta:$	0°	10°	20°	30°	
MINDO/2:	$\Delta\epsilon:$	0.00	0.06	0.20	0.40	(5)
SPINDO:	$\Delta\epsilon:$	0.00	-0.01	-0.07	-0.14	

As can be seen both methods suggest that for $\theta < 20^\circ$ the split $\Delta\epsilon$ is less than 0.2 eV. In view of this small split the reversal in ordering ($7a_1$ above $2b_1$ in MINDO/2, $2b_1$ above $7a_1$ in SPINDO) seems at first hardly significant. For larger values of $\theta \approx 30^\circ$ the difference $\Delta\epsilon$ is predicted to be of the order of 0.40 eV by MINDO/2 and -0.14 eV by SPINDO, i.e. of a size leading to a measurable split between the two components of the π -band in the PE. spectrum. This is what has been observed by Schmidt, Schweig & Krebs [4], who found $\Delta\epsilon = 0.31$ eV and 0.32 eV for **4** and **5** respectively. From the correlation diagram shown in (3) one would conclude that the sequence $2b_1$ above $7a_1$ is presumably more reasonable in agreement with the results of the SPINDO calculation. However, this particular sequence should be considered only as a working hypothesis, until additional supporting experimental evidence is available.

b) Although both models seem to agree in as far as the lack of a split in the π -band of the PE. spectrum of **1** is concerned, the underlying 'philosophy' is quite different, as can be shown by subjecting the set of canonical orbitals ψ_i of dimethylacetylene to an Edmiston-Ruedenberg localization procedure [18]. It is found that the selfenergies $\alpha(\pi)$ of the localized π -orbitals $\pi_{y,z}$ and π_x belonging to the irreducible representations A_1 and B_1 derived from the MINDO/2 model, are practically equal in the range $0 \leq \theta \leq 30^\circ$, whereas those obtained from the SPINDO procedure yield $\alpha(\pi_{y,z})$ well below $\alpha(\pi_x)$ for larger values of θ (values in eV):

		0°	10°	20°	30°	
MINDO/2:	$\alpha(\pi_x)$	-10.87	-10.87	-10.86	-10.85 (B_1)	(6)
	$\alpha(\pi_{y,z})$	-10.87	-10.87	-10.89	-10.91 (A_1)	
	κ	0.00	0.51	1.02	1.57	
SPINDO:	$\alpha(\pi_x)$	-10.71	-10.73	-10.76	-10.82 (B_1)	
	$\alpha(\pi_{y,z})$	-10.71	-10.85	-11.23	-11.80 (A_1)	
	κ	0.00	1.12	2.14	2.99	

On the other hand the bond-orbital/bond-orbital interaction term κ between $\pi_{y,z}$ and the central $CC-\sigma$ -orbital is twice as large for the SPINDO than for the MINDO/2 model. As a result, the close agreement between the two methods as far as the result $\Delta\epsilon \approx 0$ for $\theta < \sim 20^\circ$ is concerned is the outcome of two different assumptions: Whereas MINDO/2 assumes almost degenerate selfenergies $\alpha(\pi)$ for π_x and $\pi_{y,z}$ with little interaction of the latter with $CC-\sigma$, SPINDO postulates a large gap $\alpha(\pi_x) - \alpha(\pi_{y,z})$ which is compensated by the strong interaction of $\pi_{y,z}$ with $CC-\sigma$.

Irrespective of this difference in genesis the resulting canonical orbitals $7a_1$ and $2b_1$ of a *cis*-bent dimethylacetylene with $\theta \approx 20^\circ$ and thus of the π -orbitals in 1 can be rationalized qualitatively in a manner closely resembling the arguments given by Radom, Pople & Mock [19] for twisted double bonds. A plot of the $7a_1$ orbital of dimethylacetylene (similar to those shown in Figure 7 for the canonical π -orbitals of 2) indicates that for $\theta = 20^\circ$ this is still essentially a π -type orbital, which however bulges away from the bend of the CCCC moiety, i.e. in the direction of the z -axis shown in Figure 1. This deformation has two consequences: 1) The interaction between the no longer parallel $2p_{y,x}$ -AOs at the centres 2 and 3 decreases, which raises the $7a_1$ -orbital relative to the $2b_1$ (π_x) orbital, and 2) the admixture of $2s$ will lower its energy. Obviously both effects tend to compensate each other, so that $\epsilon(7a_1)$ is practically equal to $\epsilon(2b_1)$ as indicated by the PE. spectrum of 1.

Table 3 contains the results of the MINDO/2 and SPINDO calculations for 1 (C_2 structure according to 5). In agreement with the model calculations for a *cis*-bent dimethylacetylene, the two highest occupied orbitals of 1 are again of π -type ($16a(\pi)$).

Table 3. Valence-shell orbitals and orbital energies $\epsilon(\psi_j)$ (in eV) of cyclooctyne (1) and 1,5-cyclooctadiene (2) according to the MINDO/2 and SPINDO models. Structures: 1 [5]; 2 [6]. Parameters: MINDO/2: [13]; SPINDO: [17]. Only the orbitals with energies above -16 eV are given

Cyclooctyne (1)						1,5-Cyclooctadiene (2)					
MINDO/2			SPINDO			MINDO/2			SPINDO		
j	$\epsilon(\psi_j)$	ψ_j	j	$\epsilon(\psi_j)$	ψ_j	j	$\epsilon(\psi_j)$	ψ_j	j	$\epsilon(\psi_j)$	ψ_j
22	-9.13	$16a(\pi)$	-	-9.84	$14b(\pi)$	20	-9.20	$2b_{2g}(\pi)$	-10.04	$2b_{2g}(\pi)$	
21	-9.21	$14b(\pi)$	-	-9.97	$16a(\pi)$	19	-9.33	$6b_{1u}(\pi)$	-10.29	$6b_{1u}(\pi)$	
						18	-9.50	$7a_g(\pi)$	-10.32	$7a_g(\pi)$	
						17	-10.14	$2b_{3u}(\pi)$	-10.37	$2b_{3u}(\pi)$	
20	-9.93	$15a$	-11.79	$15a$		16	-10.49	$5b_{1u}$	-13.12	$1a_u$	
19	-10.53	$13b$	-12.19	$13b$		15	-11.66	$6a_g$	-13.45	$5b_{1u}$	
18	-11.12	$14a$	-12.34	$14a$		14	-11.72	$1a_u$	-13.71	$1b_{2g}$	
17	-11.22	$13a$	-12.81	$12b$		13	-12.74	$5b_{2u}$	-13.94	$5b_{2u}$	
16	-11.76	$12b$	-13.31	$13a$		12	-12.95	$1b_{2g}$	-14.32	$4b_{3g}$	
15	-12.26	$12a$	-13.39	$12a$		11	-13.18	$4b_{3g}$	-14.71	$6a_g$	
14	-12.42	$11b$	-13.65	$11b$		10	-15.13	$5a_g$	-15.79	$5a_g$	
13	-12.45	$11a$	-14.45	$10b$		9	-15.72	$1b_{1g}$	-15.82	$1b_{1g}$	
12	-13.27	$10b$	-14.49	$11a$							
11	-15.08	$9b$	-15.40	$9b$							
10	-15.88	$10a$	-15.95	$10a$							

$14b(\pi)$ and nearly degenerate. The differences $\epsilon(16a(\pi)) - \epsilon(14b(\pi)) = 0.07$ or -0.13 eV, depending on the model, are less than a vibrational quantum of the ($C \equiv C$) mode (~ 0.2 eV). Thus the calculations explain, why no split is observed for the

π -band in the PE spectrum of **1**. At the same time they provide a welcome test for the conclusions drawn in the previous paragraph. Note again the reversal of the two π -orbitals in going from the MINDO/2 (16a(π) above 14b(π)) to the SPINDO (14b(π) above 16a(π)) model.

The π -bands 1 and 2 are followed by a wide σ -band system, the first two prominent maxima of which are 3 at 10.9 eV and 4 at 11.4 eV. According to the MINDO/2 and SPINDO calculations (see Tab. 3) one would assign them to electron removal from the σ -orbitals 15a(σ) and 13b(σ) respectively. Numerically the MINDO/2 predictions (-9.93 and -10.53 eV) are closer to the observed band positions than those derived from the SPINDO model. However, in view of the known shortcomings of the former procedure, the agreement may well be fortuitous.

1,5-Cyclooctadiene (2). - This molecule provides an ideal example for the application of the heuristically useful concept of 'through-space' ('th.sp.') and 'through-bond' ('th.b.') coupling between semi-localized orbitals, as introduced by Hoffmann [20]. The PE spectrum of **2**, given in Fig. 3 shows four π -bands, three of which, 1, 2 and 3 strongly overlap in the region of 9 to 9.5 eV, and a fourth band 4 near 10 eV. That these bands must necessarily be the π -bands is obvious from a consideration of the shifts towards higher ionization potentials which the onset of the σ -band system suffers along the series cyclooctane ($I_{\sigma, \text{obs.}}$ 10.2 eV), **1** ($I_{\sigma, \text{obs.}}$ 10.8 eV), **2** ($I_{\sigma, \text{obs.}}$ 12.5 eV) as a consequence of increasing unsaturation. This trend is quite general and has been discussed previously, e.g., [21].

The results of MINDO/2 and SPINDO calculations for **2**, summarized in Table 3, suggest that the sequence of the molecular orbitals corresponding to 1, 2, 3 and 4 is $2b_{2g}(\pi)$ (= HOMO), $6b_{1u}(\pi)$, $7a_g(\pi)$, $2b_{3u}(\pi)$. According to MINDO/2 the first three orbitals should lie close together, well separated from the fourth, whereas SPINDO predicts that all four of them are closely grouped together with a gap of ~ 3 eV separating them from the following σ -orbitals.

In Figure 4 are shown qualitative representations of these four π -orbitals, which are dominated by the following linear combinations of the basis π -orbitals of the triple bonds:

$$\begin{aligned}\pi_{x,-} &= (\pi_{x,1} - \pi_{x,5})/\sqrt{2} \rightarrow 2b_{2g}(\pi) \\ \pi_{x,+} &= (\pi_{x,1} + \pi_{x,5})/\sqrt{2} \rightarrow 6b_{1u}(\pi) \\ \pi_{z,-} &= (\pi_{z,1} - \pi_{z,5})/\sqrt{2} \rightarrow 7a_g(\pi) \\ \pi_{z,+} &= (\pi_{z,1} + \pi_{z,5})/\sqrt{2} \rightarrow 2b_{3u}(\pi)\end{aligned}\quad (7)$$

Note that the sign in the linear combinations $\pi_{x,+}$ and $\pi_{z,-}$ corresponds to the definition that $\pi_{x,1}$ and $\pi_{z,5}$ are both oriented identically with respect to the z-axis.

On the basis of the arguments given in the previous section, one expects that the orbital energies $\alpha(\pi)$ of the basis π -orbitals are practically degenerate: $\alpha(\pi_{x,1}) = \alpha(\pi_{x,5}) \approx \alpha(\pi_{z,1}) = \alpha(\pi_{z,5})$. On the other hand the orbital energies of the linear combinations (7) must all be different, because of the differences in overlap, and thus in 'through-space' interaction of the $\pi_{x,\mu}$ and the $\pi_{z,\mu}$ basis orbitals. For a distance $R = 2.569 \text{ \AA}$ the overlaps between carbon 2p AOs in positions 1,6 (Slater exponent 1.625) are $S_{\pi} = \langle 2p\pi | 2p\pi \rangle = 0.0249$ and $S_{\sigma} = \langle 2p\sigma | 2p\sigma \rangle = 0.1132$ [22], i.e.

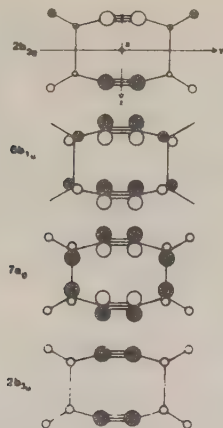


Fig. 4. Schematic representation of the π -molecular orbitals of 1,5-cyclooctadiene (2). Note that in $2b_{2g}$ and $2b_{2u}$ the circles on the methylene groups characterize the pseudo- π orbitals, which are antisymmetric with respect to the y, z plane, whereas in $6b_{1u}$ and $7a_{1g}$ the 1a-linear combinations of these groups are symmetrical

$S_p/S_g = 4.61$. Consequently the absolute value of the split between the linear combinations $\pi_{x,-}$ and $\pi_{x,+}$ must be much larger than between $\pi_{x,+}$ and $\pi_{x,-}$ (ratio ~ 4.6 according to the naive overlap criterion), leading to the ordering shown qualitatively in Figure 5 (level after 'th.sp.').

In principle each of the linear combinations (7) can interact with lower lying σ -orbitals of the same symmetry species. However, qualitative arguments suggest that only $\pi_{x,-}$ (irreducible representation A_g) and $\pi_{x,+}$ (irreducible representation B_{2g}) will find energetically close lying σ -orbitals of the same symmetry. These are the orbitals centred mainly on the CC- σ -bond orbitals of the 3,4 and 7,8 CC-bonds (A_g) and on the pseudo- π combination of the CH_2 orbitals (B_{2g}) respectively. The $\pi_{x,-}$ linear combination interacts to a smaller degree with the linear combination of the pseudo- π CH_2 orbitals of B_{2u} symmetry, which lies necessarily below the one belonging to B_{2g} . Finally the $\pi_{x,+}$ combination will have negligibly small interactions with lower lying σ -orbitals. The resulting reorganization of the orbital scheme after through-bond interaction is shown qualitatively in Figure 5 ('th.bd.').

For obvious reasons it is rather difficult to assess empirically the size of the two postulated effects. Assuming that $6b_{1u}(\pi)$ is completely devoid of through-bond interaction, that the orbital energy of $\pi_{x,+}$ (i.e. through-space interaction only) lies only little below that of $2b_{2u}(\pi)$ (say 0 to -0.5 eV) and that the ratio of the through-space interaction is indeed governed by $S_p/S_g = 4.61$, one finds that the relevant cross-terms are $\langle \pi_{x,1} | \mathcal{H} | \pi_{x,2} \rangle = -0.6_2$ to $+1.0_3$ eV and $\langle \pi_{x,1} | \mathcal{H} | \pi_{x,3} \rangle = -0.1_2$ to -0.2_0 eV. (The positive sign in the former is a consequence of the phase

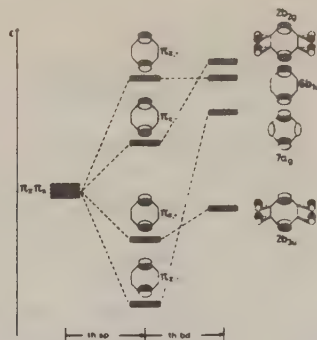


Fig. 5. Qualitative diagram for the interplay of 'through-space' and 'through-bond' interactions of the basis π -orbitals in **2**

definition for the basis functions). This moves the basis energies $\alpha(\pi)$ to -9.9_s to -10.3_s eV. In view of the observed shift by -2.1 eV of the onset of the σ -band system in going from **1** to **2**, such a low value for $\alpha(\pi)$ is not unreasonable. Note however, that all these quantities refer to a very crude LCB0-model.

Table 4. Analysis of the through-space and through-bond interaction in 1,5-cyclooctadiyne (**2**) by applying the Edmiston-Ruedenberg localization procedure to the SPINDO and MINDO/2 canonical SCF orbitals

	(a) ψ_j	(b) $\epsilon(\psi_j)$	(c) ρ_j	(d) $\epsilon(\rho_j)$	(e) $\langle \rho_j \psi_j \rangle^2$	(f) $1 - \langle \rho_j \psi_j \rangle^2$	(g) $\epsilon(\psi_j) - \epsilon(\rho_j)$
SPINDO	$2b_{2g}(\pi)$	-10.04	$\pi_{x,-}$	-10.77	0.80	0.20	0.73
	$6b_{1u}(\pi)$	-10.29	$\pi_{z,+}$	-10.72	0.95	0.05	0.43
	$7a_g(\pi)$	-10.32	$\pi_{z,-}$	-12.24	0.69	0.31	1.92
	$2b_{3u}(\pi)$	-10.37	$\pi_{x,+}$	-10.99	0.89	0.11	0.62
MINDO/2	$2b_{2g}(\pi)$	-9.20	$\pi_{x,-}$	-10.64	0.61	0.39	1.44
	$6b_{1u}(\pi)$	-9.33	$\pi_{z,+}$	-9.68	0.72	0.28	0.35
	$7a_g(\pi)$	-9.50	$\pi_{z,-}$	-12.32	0.55	0.45	2.82
	$2b_{3u}(\pi)$	-10.14	$\pi_{x,+}$	-11.22	0.83	0.17	1.08

^{a)} Canonical π -orbitals ψ_j ; ^{b)} Orbital energies (in eV) of the canonical π -orbitals ψ_j ; ^{c)} Symmetry adapted localized orbitals ρ_j (see (7), where $\pi_{x,-}$ and $\pi_{x,+}$ now stand for localized π -orbitals);

^{d)} Orbital energies (in eV) of the symmetry adapted localized orbitals ρ_j ; ^{e)} Squared overlap between ψ_j and ρ_j , yielding the π -character of the canonical orbital ψ_j ; ^{f)} σ -Character of the canonical orbital ψ_j ; ^{g)} Difference between the orbital energies of the canonical orbitals ψ_j and the symmetry adapted localized orbitals ρ_j , which measures the degree of through-bond σ, π -interaction.

These conclusions are supported by a more detailed analysis of the MINDO/2 and SPINDO calculations summarized in Table 3. If the canonical orbitals ψ_i of **2** are subjected to an *Edmiston-Ruedenberg* localization procedure [18] one obtains localized $\pi_{x,1}$, $\pi_{x,s}$, $\pi_{z,1}$, $\pi_{z,s}$ orbitals, which exhibit the following characteristics: orbital energies $\alpha(\pi_{x,1}) = \alpha(\pi_{x,s})$, -10.88 eV (SPINDO), -10.93 eV (MINDO/2), $\alpha(\pi_{z,1}) = \alpha(\pi_{z,s})$, -11.48 eV (SPINDO), -11.00 eV (MINDO/2); coefficients $|c_i|$ of the $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ atomic orbitals in $\pi_{x,1}$ and $\pi_{x,s}$: 0 , 0.704 , 0 , 0 (SPINDO), 0 , 0.705 , 0 , 0 (MINDO/2); in $\pi_{z,1}$ and $\pi_{z,s}$: 0.001 , 0 , 0.280 , 0.636 (SPINDO), 0 , 0 , 0.151 , 0.686 (MINDO/2); degree of localization given by $2\sum c_i^2$ for $\pi_{x,1}$ and $\pi_{x,s}$: 0.992 (SPINDO), 0.994 (MINDO/2); for $\pi_{z,1}$ and $\pi_{z,s}$: 0.967 (SPINDO), 0.986 (MINDO/2). If these localized orbitals are combined according to (7) to form the symmetry-adapted linear combinations $\varrho_j = \pi_{x,-}$, $\pi_{x,+}$, $\pi_{z,-}$, $\pi_{z,+}$ underlying the canonical orbitals ψ_i , the results given in Table 4 and Figure 6 are obtained.

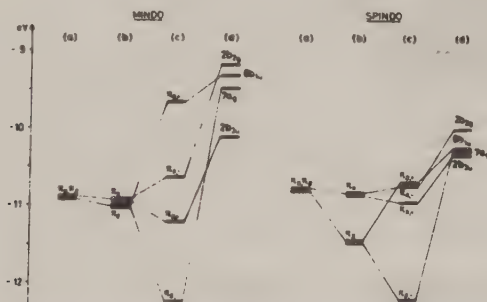


Fig. 6. Orbital correlation diagrams for SPINDO and MINDO/2 models of 1,5-cyclooctadiene **2**. a) Localized orbitals for a linear $C\equiv C$ bond; b) Localized orbitals for a *cis*-bent $C\equiv C$ bond with $\theta = 20^\circ$; c) Symmetry adapted semilocalized π -orbitals as given in (7) which incorporate the pure through-space interaction; d) Canonical orbitals which include through-bond interaction

As is evident from these data the same discrepancies as those observed previously in the case of a *cis*-bent dimethylacetylene are again present, in as far as the orbital energies $\alpha(\pi_{x,1})$ and $\alpha(\pi_{x,s})$ are practically degenerate in the MINDO/2 approximation whereas they are separated by 0.6 eV in the SPINDO model. On the other hand the cross terms between the pairs of localized $\pi_{x,1}$, $\pi_{x,s}$ and $\pi_{z,1}$, $\pi_{z,s}$ which can be considered as a measure of the through space interaction are $\langle \pi_{x,1} | \mathcal{F} | \pi_{x,s} \rangle = -0.11$ eV (SPINDO), -0.29 eV (MINDO/2) and $\langle \pi_{z,1} | \mathcal{F} | \pi_{z,s} \rangle = +0.76$ eV (SPINDO), $+1.32$ eV (MINDO/2) respectively. The absolute value of the ratio $+1.32/-0.29 = 4.55$ of the interaction terms obtained from the MINDO/2 procedure is identical to the ratio $S_{\sigma}/S_{\pi} = 4.61$ calculated above. In contrast the SPINDO model yields $+0.76/-0.11 = 6.91$, i.e. a somewhat larger value. In part, the reason is that the SPINDO procedure uses a *Slater* exponent of 1.925 for carbon.

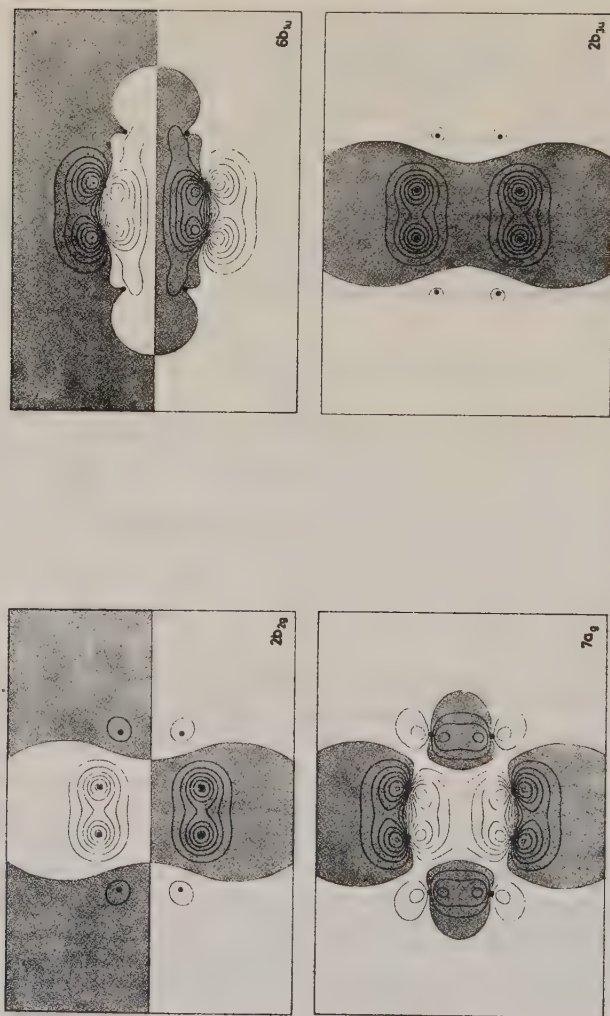


Fig. 7. Contour maps of the canonical π -orbitals of 1,5-cyclooctadiene (2). The contours differ by $0.1 (e/\text{\AA})^{1/2}$. The sections through the canonical orbitals are the y, z plane containing the carbon nuclei for orbitals $6b_u$ and $7a_g$, and a plane parallel to the former but $0.28 \text{ \AA}$ above it for $2b_g$ and $2b_u$.

From the overlap integrals $\langle g_j | \psi_j \rangle$ between the symmetry adapted semilocalized linear combinations g_j with the corresponding canonical orbitals ψ_j , as well as from the energy differences $\epsilon(\psi_j) - \epsilon(g_j)$ given in Table 4, which measure the through bond interaction between $\pi_{x,1}$ and $\pi_{x,5}$ or $\pi_{x,1}$ and $\pi_{x,5}$, it becomes obvious that the two models used in this analysis differ seriously in their assessment of this effect. Therefore their agreement with respect to the ordering of the π -orbitals in **2** is presumably accidental. This is particularly evident from the diagrams given in Figure 6.

In Figure 7 are shown orbital plots for the four highest occupied canonical π -orbitals ψ_j of **2**, based on the results of the SPINDO calculations. For $6b_{1u}(\pi)$ and $7a_g(\pi)$ the intersecting plane coincides with the y, z plane of the molecule, for $2b_{2g}(\pi)$ and $2b_{3u}(\pi)$ it passes $0.28 \text{ \AA}$ above this plane (which is a nodal plane in these two latter cases). The lines of constant ψ_j -value are spaced by $0.1 (e/\text{\AA}^3)^{1/2}$. Shaded and non-shaded areas correspond to opposite phases of ψ_j .

The two orbitals $2b_{2g}(\pi)$ and $2b_{3u}(\pi)$ show the expected behaviour, inasmuch as they correspond in essence to the pure linear combinations $\pi_{x,-}$ and $\pi_{x,+}$ defined in (7), interacting with the methylene pseudo π -orbitals. It should be noted that in the diagrams the evidence for this type of mixing is only slight, because SPINDO definitely underestimates such contributions (see also Tab. 4). The contour diagrams for $6b_{1u}(\pi)$ and $7a_g(\pi)$ are more revealing. It is seen that the $\pi_{x,1}$ and $\pi_{x,5}$ orbitals bulge outwards, thus relieving the electron-electron repulsion in the centre of the ring. Although the in-plane localized π -orbitals $\pi_{x,1}$ and $\pi_{x,5}$ are devoid of $2s$ -character (see above), $2s$ is mixed into the canonical orbitals through interaction of $\pi_{x,1}$ and $\pi_{x,5}$ with the localized $CC-\sigma$ and $CH_2-\sigma$ orbitals. The balance of these effects is obviously such that electron ejection from the orbital $6b_{1u}(\pi)$, which suffers only a minor amount of through bond contribution from the $CC-\sigma$ bonds in positions 3, 4 and 7, 8, yields a band at 9.30 eV , i.e. at the same position as the π -band in diethylacetylene **7** (9.25 eV)⁹.

The sizeable through-bond $CC-\sigma$ contribution, evident from the contour-diagram of orbital $7a_g(\pi)$, is responsible for the large destabilization by $\sim 1.9 \text{ eV}$ (SPINDO) or $\sim 2.8 \text{ eV}$ (MINDO/2) relative to the energy of the linear combination $\pi_{x,-}$ (see (7) and Tab. 4). The situation is reminiscent of the one prevailing in [2,2]paracyclophane (**6**)²³ where it has been shown²⁴ that the through-bond interaction destabilizes the $B_{3u}(\pi)$ -linear combination of the benzene π -orbitals by about 1.5 eV . Assuming in a crude approximation that the through-bond interaction is proportional to the π -orbital coefficients in positions 1, 2, 5, 6 of **2** and 3, 6, 11, 14 of **6**, we expect a ratio of $(1/\sqrt{2})/(1/\sqrt{3}) = 1.23$ (for the relative through-bond destabilizations). This leads to an expectation value of $1.23 \cdot 1.5 \text{ eV} = 1.9 \text{ eV}$ for the upward through-bond shift of the $7a_g(\pi)$ orbital energy, in qualitative agreement with the observed pattern sketched in Fig. 5.

1,6-dithiacyclodeca-3,8-diyne (3). As mentioned above, the two acetylene moieties of this molecule are practically linear and separated by more than $3 \text{ \AA}$. The overlap integrals S_{π} and S_{σ} between the carbon $2p$ AOs in positions 3, 9 or 4, 8 (Slater exponent 1.625) are $S_{\pi} = 0.0096$ to 0.0048 and $S_{\sigma} = 0.0555$ to 0.0321 for $R = 3 \text{ \AA}$ to $3.3 \text{ \AA}$, leading to a ratio S_{σ}/S_{π} of 5.79 to 6.67. From these values we deduce that the through space interaction between the $\pi_{xy,3}$ and $\pi_{xy,8}$ orbitals and

the $\pi_{x,z,s}$ and $\pi_{x,z,s}$ orbitals of **3** is respectively 2.6 to 5.2 or 2.0 to 3.5 times smaller than in **2**. Using the empirical parameters for through-space interaction in **2** derived above, we get, as a first guess $\langle \pi_{xy,s} | \mathcal{H} | \pi_{xy,s} \rangle < -0.1$ eV and $\langle \pi_{x,z,s} | \mathcal{H} | \pi_{x,z,s} \rangle \approx 0.3$ to 0.6 eV.

On this basis we would expect that the split between the symmetry adapted linear combinations of the $\pi_{xy,s}$ and $\pi_{x,z,s}$ orbitals is vanishingly small (< 0.2 eV), whereas the one between those of $\pi_{x,z,s}$ and $\pi_{x,z,s}$ should be of the order of ~ 0.6 to 1.2 eV, if we disregard through-bond interactions. Assuming that the orbital energy of these basis π -orbitals is roughly that observed for dimethylacetylene **25**, i.e. -9.6 eV, we would expect π -bands in the PE. spectrum of **3** near the following values: single band at ~ 9.1 eV, double band at ~ 9.6 eV and a single band at ~ 10.1 eV.

A complicating feature is the presence in **3** of the sulfur 3p lone pair orbitals. Ejection of an electron from such orbitals in mercaptanes RSH and disulfides RSSR gives rise to PE. bands in the following positions (all values in eV): RSH 9.44 (R = methyl), 9.29 (R = ethyl), 9.19 (R = *n*-propyl) **26**; RSSR 8.67 (R = methyl), 8.44 (R = ethyl), 8.34 (R = *n*-propyl) **27**. In **4** the sulfur lone-pair band has been observed at 8.19 eV **24**. Introducing a double bond in positions 2,3 of *n*-PrSH, yielding $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SH}$, shifts the lone-pair band to 9.25 eV **28**. A similar, albeit slightly larger shift is observed in going from tetrahydrothiophene (8.40 eV) to 2,5-dihydrothiophene (8.54 eV) **29**. These data suggest that the energy of the basis 3p sulfur lone pair orbitals in **3** should lie near -9 eV, i.e. an energy close to that of the out-of-phase π_z -linear combination belonging to the irreducible representation A_u . Whereas in 1,4-dithiane a split of 0.5 eV is observed between the symmetric and antisymmetric linear combination of the 3p lone pair orbitals, as a consequence of through-bond interaction **30**, the large distance between these orbitals in **3** leads us to expect almost zero split. Consequently, the two accidentally degenerate linear combinations $n_+ = (3p_1 - 3p_6)/\sqrt{2}$ and $n_- = (3p_1 + 3p_6)/\sqrt{2}$ will coincide in energy with the highest occupied π -orbital, leading to a first PE. band containing three strongly overlapping components. This is indeed what is observed, inasmuch as the first three features in the PE. spectrum of **3** exhibit an intensity ratio of 3:2:1, corresponding to ionization process from $(14a_g(n_-); 13b_u(n_-); 9a_u(\pi_{x,z}, -))$, $(8b_g(\pi_{xy}, -))$;

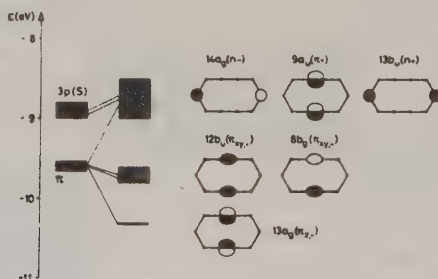


Fig. 8. Orbital diagram for the six highest occupied orbitals of 1,6-dithiacyclodeca-3,8-diyne (**3**)

$12b_u(\pi_{xy}, -)$, $(13a_g(\pi_x, -))$. Note that the orbital sequence inside the first two brackets is arbitrary. The indices $-$ and $-$ refer to the linear combinations as defined in analogy to (7) and to the lone pair combinations relative to parallel oriented $3p_z$ and $3p_x$ sulfur AOs (see Fig. 8).

In order to prove this assignment we have made use of the fact that $3p$ and $2p$ orbitals show different PE. cross sections as a function of excitation energy [31], e.g. for HeI (21.2 eV) and HeII (40.8 eV) radiation. Figure 3 shows the PE. spectrum of **3** recorded under HeII excitation. As can be seen the first band system at 9 eV is strongly reduced in intensity relative to the recording with HeI radiation, thus proving our assumption that this feature contains the two bands due to ejection from the lone-pair orbitals $14a_g(n, -)$ and $13b_u(n, -)$.

An EHT treatment [12] of **3** using the standard parameters and the experimental C_{2h} structure data, yields the following orbital sequence (orbital energies in eV): $14a_g(n, -)$, -12.06 ; $9a_u(\pi_x, -)$, -12.32 ; $13b_u(n, -)$, -12.50 ; $12b_u(\pi_{xy}, -)$, -12.85 ; $8b_g(\pi_{xy}, -)$, -12.95 ; $13a_g(\pi_x, -)$, -13.36 . This is in excellent agreement with the observed band pattern (relative spacings within and between the first three prominent features), as can be seen by shifting the calculated orbital energies uniformly by 3.4 eV. This assignment is summarized in Figure 8.

Concluding remarks. – For the title compound **2** the observed π -band positions, an empirical estimate of the relative sizes of through-space and through-bond interactions and semiempirical molecular orbital calculations suggest the following assignment:

Band:	①	②	③	④	(8)
Orbital:	$2b_{2g}(\pi)$	$6b_{1u}(\pi)$	$7a_g(\pi)$	$2b_{3u}(\pi)$	

The first three bands overlap strongly whereas the fourth stands isolated. From Figure 5 and especially from the orbital diagrams given in Figure 7 we expect that electron ejection from orbital $2b_{3u}(\pi)$, which shows the least σ - π -mixing of the four π -orbitals and is thus almost pure π , will lead to a PE. band with dominating $0 \leftarrow 0$ vibrational component. On the other hand the orbital $7a_g(\pi)$ is very strongly mixed and as a consequence the PE. band correlated with an electron removal from it should be broad, the vertical ionization process (1) being associated with higher components of a complicated vibrational fine structure. The two remaining bands should exhibit an intermediate *Franck-Condon* envelope, which however, must be rather narrow, because of the limited σ - π -mixing present in $2b_{2g}(\pi)$ and $6b_{1u}(\pi)$. These predicted band shapes agree rather well with the observed ones, if the sequence (8) is accepted. As can be seen band ④ is very sharp, ③ must be rather broad and the two overlapping bands ①, ② are intermediate.

The PE. spectrum of **2** can only be understood if both through-space and through-bond interactions are taken explicitly into consideration and if they are of comparable magnitude. In addition one has to assume that the pronounced deviation of the $C-C \equiv C-C$ moieties from collinearity does not discriminate between the basis energies $\alpha(\pi_x)$ and $\alpha(\pi_y)$ of the out-of-plane and in-plane π -orbitals.

Because of the larger separation between the triple bonds in **3**, the observed PE. spectrum is easier to interpret. Apart from hyperconjugation of the π -orbitals with

the adjacent methylene groups, only through-space interaction needs to be invoked between the in-plane π -orbitals $\pi_{2,3}$ and $\pi_{3,4}$.

An important feature underlying both assignments is, that the energy of the basis π -orbitals is rather insensitive to *cis*-bending, if $\theta < 20^\circ$ (see (4)). As has been demonstrated convincingly by Schmidt, Schweig & Krebs⁴¹ the accidental degeneracy is only lifted significantly if $\theta > 20^\circ$.

It is of course not possible to infer in a straightforward manner from the PE. spectra how such a departure from collinearity will affect other physico-chemical properties of these molecules, e.g. ΔH_h the enthalpy of hydrogenation. Unfortunately only an unreliable value of $\Delta H_h = -69$ kcal mol⁻¹ is available for **1**·32¹, to be compared to $\Delta H_h = -62.8$ kcal mol⁻¹ for octyne-4 or $\Delta H_h = -61.9$ kcal mol⁻¹ for cyclo-nonyne. A more detailed investigation of ΔH_h , including **2**, is under way³³.

This work is part 72 of 'Applications of Photoelectron Spectroscopy', project No. 2.823.73 of the Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, part 71, see [34]. Financial support by Ciba-Geigy S.A., F. Hoffmann-La Roche & Cie. S.A. and Sandoz S.A. is gratefully acknowledged.

Finally we wish to thank Dr. A. Krebs (Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg) for having made the PE. data of compounds **4** and **5** available before publication. A. Schmelzer thanks the Studienstiftung des Deutschen Volkes for a fellowship.

REFERENCES

- [1] C. Batich, O. Ermer, E. Heilbronner & J. R. Wiseman, *Angew. Chem.* **85**, 302 (1973); *Int. Ed.* **12**, 312 (1973).
- [2] E. Kloster-Jensen & J. Wirz, *Angew. Chem.* **85**, 723 (1973); *Int. Ed.* **12**, 671 (1973).
- [3] G. Eglinton, I. A. Lardy, R. A. Raphael & G. A. Sim, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1154.
- [4] A. Krebs & H. Kimling, *Tetrahedron Letters* **1970**, 761; *Nachr. Chem. Techn.* **19**, 272 (1971); A. Krebs & H. Kimling, *Angew. Chem.* **83**, 540 (1971); H. Schmidt, A. Schweig & A. Krebs, *Tetrahedron Letters* **1974**, 1471.
- [5] J. Haase & A. Krebs, *Z. Naturforsch.* **26a**, 1190 (1971).
- [6] Ch. Römning, private communication; cf. ref. [2].
- [7] H. Hope, J. Bernstein & K. Trueblood, *Acta Crystallogr. B* **28**, 1733 (1972).
- [8] D. W. Turner, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A307**, 15 (1968).
- [9] E. Heilbronner & V. Hornung, unpublished results.
- [10] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker & C. R. Brundle, 'Molecular Photoelectron Spectroscopy', Wiley-Interscience, London, p. 170.
- [11] R. Hoffmann, A. Imamura & W. J. Hehre, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 1499 (1968).
- [12] R. Hoffmann, *J. chem. Physics* **39**, 1397 (1963); R. Hoffmann & W. N. Lipscomb, *ibid.* **36**, 2179, 3489 (1962); *ibid.* **37**, 2872 (1962).
- [13] M. J. S. Dewar & E. Haselbach, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 590 (1970); J. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget & E. Haselbach, *ibid.* **92**, 3854 (1970); G. Klopman & B. J. Leary, *Fortschr. chem. Forsch.* **15**, 445 (1970).
- [14] E. Haselbach, *Helv.* **54**, 1981 (1971).
- [15] B. M. Gimarc, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 266 (1969).
- [16] P. Millie, L. Praud & J. Serre, *Int. J. Quantum Chem.* **4**, 187 (1971).
- [17] C. Frieh, L. Asbrink & E. Lindholm, *Chem. Physics Letters*, **15**, 282 (1972); L. Asbrink, C. Frieh & E. Lindholm, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 5501 (1972).
- [18] C. Edmiston & K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Physics* **35**, 457 (1963); *J. Chem. Physics* **43**, 597 (1965); W. England, L. S. Salmon & K. Ruedenberg, *Fortschr. chem. Forsch.* **23**, 31 (1971); C. Trindle & O. Sinanoglu, *J. chem. Physics* **49**, 65 (1968).
- [19] L. Radom, J. A. Pople & W. L. Mock, *Tetrahedron Letters* **1972**, 479; W. L. Mock, *ibid.* **1972**, 475.

- [20] R. Hoffmann, Accounts of Chem. Res. 4, 1 (1971).
- [21] C. Batich, P. Bischof & E. Heilbronner, J. Electron Spectrosc. 1, 333 (1972/73).
- [22] R. C. Sakni & J. W. Cooley, Technical Note D-146-1, NASA, Washington, 1959.
- [23] R. Boschi & W. Schmidt, Angew. Chem. 83, 408 (1973); Int. Ed. 12, 402 (1973).
- [24] E. Heilbronner & J. P. Maier, Helv. 57, 151 (1974); R. Gleiter, Tetrahedron Letters 1969, 4453.
- [25] C. Baker & D. W. Turner, Proc. Roy. Soc. (London) A308, 19 (1968); F. Brogli, E. Heilbronner, V. Hornung & E. Kloster-Jensen, Helv. 56, 2171 (1973).
- [26] H. Ogata, H. Onizuka, Y. Nihei & H. Kamada, Bull. chem. Soc. Japan 46, 3036 (1973).
- [27] G. Wagner & H. Bock, Chem. Ber. 107, 68 (1974).
- [28] A. Katrib & J. W. Rabalais, J. phys. Chemistry 77, 2358 (1973).
- [29] H. Schmidt & A. Schweig, Tetrahedron Letters 1973, 1437.
- [30] D. A. Sweigart & D. W. Turner, J. Amer. chem. Soc. 94, 5599 (1972); J. Daintith, R. Dinsdale, J. P. Maier, D. A. Sweigart & D. W. Turner, in 'Molecular Spectroscopy 1971', The Institute of Petroleum, London, p. 16; H. Bock & G. Wagner, Angew. Chem. 84, 119 (1972).
- [31] W. C. Price, A. W. Potts & D. G. Streets, in: 'Electron Spectroscopy', Ed. D. A. Shirley, North-Holland Publishing Comp., Amsterdam, 1970, p. 187; M. B. Robin, N. A. Kuebler & C. R. Brundle, *ibid.*, p. 351; A. Katrib, T. P. Debies, R. J. Colton, T. H. Lee & J. W. Rabalais, Chem. Physics Letters 22, 196 (1973); A. Schweig & W. Thiel, Mol. Physics 27, 265 (1974); and references given therein.
- [32] R. B. Turner, A. D. Jarrett, P. Goebel & B. J. Mallon, J. Amer. chem. Soc. 95, 790 (1973).
- [33] A. Krebs, private communication.
- [34] H. D. Martin & R. Schwesinger, Chem. Ber., in print.

VERZEICHNIS DER PUBLIKATIONEN

" A PHOTOELECTRON SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF THE
ELECTRONIC STRUCTURE OF TRIMETHYLSILYLHALOACETYLENES "

G.Bieri , F.Brogli , E.Heilbronner and Else Kloster-Jensen
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena
1 (1) 67 (1972/1973)

" THE IONISATION POTENTIALS OF BUTADIENE , HEXATRIENE AND
THEIR METHYL DERIVATIVES : EVIDENCE FOR THROUGH SPACE
INTERACTION BETWEEN DOUBLE BOND π - ORBITALS AND
NON=BONDED PSEUDO $-\pi$ ORBITALS OF METHYL GROUPS ? "

Michael Beez , Gerhard Bieri , Hans Bock and Edgar Heilbronner
Helvetica Chimica Acta 56 (3) 1028 (1973)

" DER EINFLUSS VON SUBSTITUENTEN IN STELLUNG 4 AUF DAS
N-IONISATIONSPOTENTIAL DES CHINUCLIDINS "

Gerhard Bieri und Edgar Heilbronner
Helvetica Chimica Acta 57 (3) 546 (1974)

" ELECTRONIC STATES OF 1,5-CYCLOOCADIYNE RADICAL CATION
AND OF RELATED SYSTEMS : THE ELECTRONIC STRUCTURE OF
CIS-BENT CARBON-CARBON TRIPLE BONDS "

Gerhard Bieri , Edgar Heilbronner , Else Kloster-Jensen ,
Andreas Schmelzer und Jakob Wirz
Helvetica Chimica Acta 57 (5) 1265 (1974)

" THE PHOTOELECTRON SPECTRUM OF DEWAR BENZENE "

G.Bieri , E.Heilbronner , M.J.Goldstein , R.S.Leight and
M.S.Lipton

Tetrahedron Letters in press

CURRICULUM VITAE

Am 7. September 1947 wurde ich , Gerhard Willy Bieri , als Sohn des Willy Bieri (†) und der Adelheid Bieri (†) geborene Aeschbacher in Basel geboren. Von 1954 bis 1958 besuchte ich die Primarschule in Riehen. Anschliessend trat ich ins Mathematisch-Naturwissenschaftliche Gymnasium in Basel ein , wo ich mir im Frühjahr des Jahres 1966 das Maturitätszeugnis (Typus C) erwarb. Im Sommersemester 1966 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel und schloss mein Grundstudium im Herbst 1971 mit dem Chemie-Diplom ab.

Seit Anfang 1972 arbeitete ich an der Universität Basel unter der Leitung von Prof. Dr. Edgar Heilbronner an der vorliegenden Promotionsarbeit.

Am 20. April 1967 verlor ich beide Elternteile bei einem Flugzeugunglück.

Seit 1970 bin ich verheiratet.

Heimatsberechtigter bin ich in Riehen und Trachselwald.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Praktika der Herren Dozenten :

H. Balli, E. Baumgartner, W. Becker, M. Brenner, R. Conzelmann,
H. Erlenmeyer, S. Fallab, F. Gerson, R. Gleiter, C. A. Grob,
E. Haselbach, E. Heilbronner, P. Huber, M. Jungen, Th. Kaden,
E. Miescher, C. Pascual, R. Pauncz, B. Prijs, P. Schiess, G. Schwarz
H. G. Seiler, H. Sigel, P. A. Straub, Ch. Tamm und R. Zürcher

